Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ

ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

О. М. Лепешкин *А.С. Доронин*

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2023

УДК 536.46(075.8); 614.8(075.8)
ББК 24.54:68.9я73
Б43

Рецензенты:

Кандидат технических наук, доцент, доцент ВШТБ, председатель Северо-Западного отделения ФУМО «Техносферная безопасность и природообустройство» С. В. Ефремов

Кандидат технических наук, доцент, доцент ВШПГДС, ведущий научный сотрудник «Лаборатория самовосстанавливающихся конструкционных материалов» М.В. Гравит

Лепешкин О. М. **Теория горения и взрыва**: учеб. пособие / О. М. Лепешкин, А. С. Доронин. – СПб., 2023. – 165 с.

Учебное пособие представляет структурированный обзор ключевых аспектов горения и взрыва, а также методов оценки их воздействия. Оно охватывает фундаментальные принципы и физические основы этих процессов, предоставляя рекомендации по анализу воздействующих факторов и зон поражения в случае аварий и чрезвычайных ситуаций, связанных с пожарами и взрывами.

Учебное пособие может быть использовано для студентов технических ВУЗов, изучающих дисциплину «Теория горения и взрыва» по специальности «Техносферная безопасность».

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Теория горения и взрыва представляет собой фундаментальную область физико-химических исследований, обладающую важным практическим применением в различных индустриальных и научных сферах. Исторически огонь играл ключевую роль в эволюции человеческой цивилизации, и до настоящего времени остается неотъемлемой частью наших жизней.

Дисциплина "Теория горения и взрыва" посвящена анализу и детальному изучению физических процессов, лежащих в основе горения. Она основывается на принципах химической кинетики, термодинамики и теплопередачи, с целью обеспечения более глубокого понимания и контроля над этими процессами. Научное понимание горения и взрыва находит свое применение в разработке эффективных технологических процессов, в безопасности различных объектов техносферы, а также в предотвращении и ликвидации чрезвычайных ситуаций, связанных с пожарами и взрывами.

Современное состояние науки о горении и взрыве обеспечено прочным фундаментом, заложенным в классических работах Н.Н. Семенова, Я.Б. Зельдовича, Д.А. Франк-Каменецкого, Ю.Б. Харитона, К.И. Щелкина, А.С. Компанейца, А.Ф. Беляева, К.К. Андреева и др. Именно в России были выполнены основополагающие работы по теории горения и детонации, экспериментальной диагностике и физике горения газифицирующихся конденсированных систем, детонации взрывчатых веществ и газов, исследованию экстремального состояния вещества и некоторым другим направлениям.

Основная задача курса «Теория горения и взрыва» и, в частности, данного пособия – помочь слушателям при самостоятельном изучении основных закономерностей возникновения и прекращения горения с целью не только глубоко осмыслить сущность процессов, но и научиться управлять ими и эффективно решать научные и технические проблемы обеспечения пожаровзрывобезопасности различных объектов.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ

Процессы горения и взрыва широко используются в различных областях техники и технологии: в двигателях внутреннего сгорания, на тепловых электростанциях, в сталеплавильном производстве, в военном деле и промышленности (горение порохов, ракетного топлива, детонация взрывчатых веществ). Подобные процессы реализуются на пожарах. Имея общую физико-химическую основу, процессы горения и взрыва в перечисленных областях характеризуются рядом особенностей, обусловленных условиями их протекания, масштабами и др. факторами. Горение и взрыв, несмотря на различие во внешних проявлениях, по своей научной основе – очень близкие процессы. Они различаются лишь ролью газодинамических факторов и временем протекания химических реакций, но в своих проявлениях имеют много общего (инициирование процесса, волновая локализация реакции или объёмное реагирование и др.). Важным общим свойством обоих процессов является их высокая энергоёмкость, что дает возможность реализовать горение и взрыв в одних и тех же системах. Перечисленные факторы позволяют проводить рассмотрение и теоретическое описание обоих процессов в единых научных рамках. [1]

1.1. Основные понятия физики горения и взрыва

Горение – это сложный физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением тепла, ярким свечением и тепломассообменом с окружающей средой. В большинстве случаев горение происходит в результате экзотермического окисления вещества, способного к горению (горючего), некоторым окислителем (кислородом воздуха, хлором, закисью азота и т. д.). При этом в процессе участвуют два основных компонента – горючее и окислитель. По этому механизму происходит горение газов, нефти, бензина, керосина, древесины, торфа и других горючих веществ – углеводородов, содержащих в химической формуле углерод и водород.

Однако процесс горения может протекать не только при реакциях соединения горючего вещества с окислителем, но и при других реакциях, связанных с выделением значительного количества теплоты и с быстрым химическим превращением. К ним относятся разложение взрывчатых веществ и озона, взаимодействие оксидов натрия и бария с диоксидом углерода, распад ацетилена и т. д.

Горение может начаться самопроизвольно в результате самовоспламенения (например, бурта зерна или торфяника), либо инициировано зажиганием (свеча автомобильного двигателя, спичка, искра короткого замыкания, раскаленные капли металла при электросварке и т. д.). Переход первоначально медленной химической реакции в режим горения обусловлен нелинейной зависимостью скорости реакции от температуры, определяемой законом Аррениуса.

Горение представляет собой комплекс взаимосвязанных химических и физических процессов. Важнейшие процессы при горении – это теплоперенос и массоперенос (перенос теплоты и вещества). Наиболее общим свойством горения является способность возникшего очага пламени перемещаться по всей горючей смеси путем передачи теплоты или путем диффузионного переноса нагретых частиц из зоны горения в свежую смесь. В первом случае механизм распространения пламени называется тепловым, во втором – диффузионным.

Обычно горение протекает по комбинированному механизму, включающему как теплообмен, так и диффузию горючих компонентов и продуктов горения.

Для процессов горения характерно наличие критических условий возникновения и распространения пламени – некоторых фиксированных значений давления, температуры, размеров системы, состава горючей смеси и т. д., при достижении которых происходит воспламенение смеси, распространение пламени или его погасание. Во всех случаях для процесса

горения характерны три стадии – возникновение, распространение и погасание пламени.

В зависимости от агрегатного состояния горючих компонентов (окислителя или горючего) различают три вида горения:

— гомогенное горение – горение газов и парообразных горючих веществ в среде газообразного окислителя;

— гетерогенное горение – горение жидких и твердых топлив (горючих веществ) в среде газообразного окислителя, разновидностью гетерогенного горения является горение жидких капель топлива;

— горение взрывчатых веществ и порохов.

По скорости распространения пламени горение подразделяется на дефлаграцию и детонацию. Дефлаграционное горение – это такой режим горения, при котором пламя распространяется с дозвуковой скоростью. При детонации пламя распространяется со сверхзвуковой скоростью, например, в воздухе – со скоростью более 300 м/с. Дозвуковое горение подразделяется на ламинарное и турбулентное. Скорость ламинарного горения зависит от состава смеси, начальных значений температуры и давления, а также от скорости химических превращений в пламени. Скорость распространения турбулентного пламени помимо указанных факторов зависит от скорости потока, степени и масштаба турбулентности. [2]

1.1.1. Горючие вещества и материалы

Горючие вещества и материалы классифицируют по химической природе, происхождению, агрегатному состоянию, дисперсности и т. д.

По химической природе горючие вещества и материалы подразделяются на два основных класса: органические и неорганические (рис. 1.1). Такое подразделение весьма условно, поскольку многие органические вещества содержат как в химически связанном, так и в виде примесей неорганические компоненты, нелетучая часть которых остается в виде золы, шлаков и т. п.

Органические горючие вещества – это все вещества на основе углерода, представляющие собой материалы растительного и животного происхождения, или же ископаемые вещества, т. е. добываемые из недр земли. Все они применяются как в натуральном виде, так и после соответствующей обработки.

Неорганические горючие вещества и материалы представляют собой все простые и сложные вещества неорганической природы, способные к реакциям горения. По современной химической классификации это металлы и неметаллы, их различные производные.

К горючим металлам и их производным относятся все щелочные и щелочноземельные металлы, а также металлы других групп периодической системы Д. И. Менделеева и их производные - карбиды, сульфиды и т. п.

К горючим неметаллам и их производным относятся бор, кремний, фосфор, мышьяк, сера, селен, теллур, их карбиды, гидриды, сульфиды и т. д.

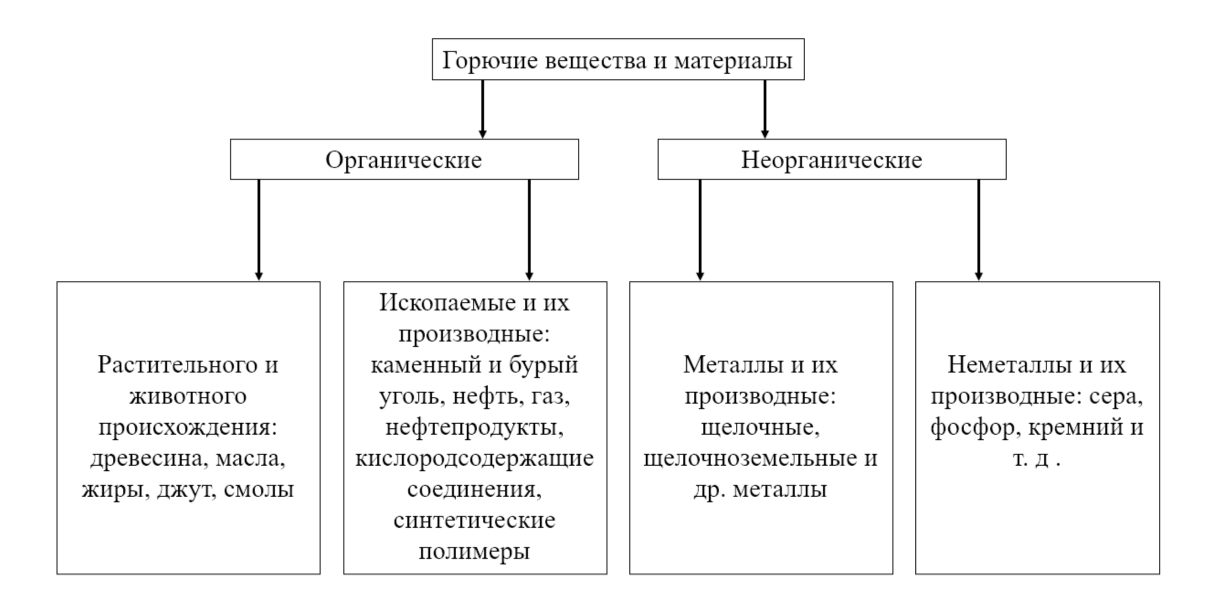


Рис. 1.1. Классификация горючих веществ и материалов

По агрегатному состоянию горючие вещества и материалы подразделяются на газообразные, жидкие и твердые.[3]

Все индивидуальные вещества могут быть охарактеризованы коэффициентом горючести.

Коэффициент горючести К является безразмерным коэффициентом и служит для определения горючести вещества. Рассчитанный коэффициент горючести может быть использован для приближенного вычисления температуры вспышки вещества, а также величины нижнего концентрационного коэффициента распространения пламени.

Если коэффициент горючести К больше единицы ($К > 1$), то вещество является горючим; при значении К меньше единицы ($К < 1$) – вещество негорючее.[3]

1.1.2. История развития знаний о горении

В настоящее время горение является основным источником энергии. Отметим, что более 85% потребляемой энергии в мире имеет своим источником горение, большинство современных технологий основано на использовании горения. Количественное описание этого явления представляет не только чисто научный интерес, но также имеет большое практическое значение. Изучение огня началось в каменном веке как практическая проблема для первобытного человека.

По данным археологии, люди начали пользоваться огнем для обогрева и приготовления пищи 600 тысяч лет назад, а научились получать огонь – 30 тысяч лет назад. Порох был изобретен в Китае, а также использовался в Японии более трех тысяч лет назад. Огню отводилось значительное место в ранних мифах и легендах, например, в греческом мифе о Прометее, похитившем огонь у богов и отдавшем его людям.

Первые научные представления относительно пламени были сформулированы, по-видимому, греческим философом Гераклитом, считавшим, что огонь является одним из основных веществ. Из первых теорий, пытавшихся объяснить сущность процесса горения, следует отметить теорию флогистона. Эта теория сыграла известную роль в развитии химии и, в частности, в изучении процесса горения. Она появилась в XVII веке в связи с развитием металлургии.

По этой химической теории все вещества, способные гореть, содержат особое вещество – флогистон, которое выделяется при горении (флогистон – по-гречески «горючий» – флогистос). Процесс горения по этой теории заключается в разложении вещества на флогистон и остаток – землю. Считалось, что в углероде, сере, водороде содержится больше флогистона, чем в металлах. Однако ряд явлений, сопровождающих процесс горения, эта ошибочная теория объяснить не могла. Выделить чистый флогистон и изучить его, разумеется, также не удалось. Поэтому теория флогистона из фактора прогресса в развитии химии превратилась в его тормоз. Большинство химиков того времени придерживались теории флогистона. Английский ученый Роберт Бойль считал, что при нагревании металлов «огненная материя» соединяется с металлами и превращает их в окалину. Так как вес окалины больше веса металла, из которого она получена, то, по мнению Бойля, флогистон имеет вес.

Впервые теорию флогистона опроверг великий русский ученый М. В. Ломоносов (1711–1765 гг.). Он провел большое количество опытов с прокаливанием свинца и олова в открытых и запаянных сосудах. В этих опытах проводилось взвешивание вещества до и после прокаливания. При этом было показано, что металлы при прокаливании соединяются с воздухом и увеличиваются в весе. Прокаливая металл в запаянном сосуде, М. В. Ломоносов нашел, что хотя на металле и образуется окалина, но общий вес сосуда с металлом остается неизменным. Ломоносов М. В. показал, что флогистон не проникает сквозь стекло запаянного сосуда, а окалина образуется за счет присоединения к металлу воздуха, находящегося в сосуде. Своими опытами Ломоносов М. В. выявил не только сущность процесса горения, но и установил основной закон современной химии – закон сохранения массы вещества (1756 г.). Позднее, в 1773 г. Лавуазье повторил опыты М. В. Ломоносова и показал, что только часть воздуха соединяется с металлом, причем эта часть содержит примерно 20 % от объема воздуха, то есть составляет долю кислорода в воздухе. Среди ученых, живших и работавших до начала XX века, наибольший вклад в развитие науки о горении

внесли П. Бертело, Р. Бунзен, Р. Бэкон, А. Лавуазье, М. В. Ломоносов, В.А. Михельсон, М. Фарадей, С. Чепмен и другие. В XX веке наука о горении и основанные на ней технологии стали быстро развиваться. В 1926 г. американский инженер Р. Годдард разработал, испытал и получил патент на первую ракету с жидким топливом. Примерно в это же время в СССР Ф.А. Цандер создал и испытал ракетные двигатели на жидком топливе. В 1932 г. в Москве С. П. Королевым была создана группа специалистов по изучению реактивного движения – ГИРД. В августе 1933 г. была запущена первая советская жидкостная ракета ГИРД-09, а в ноябре 1933 г. – ГИРД-10. Эти работы были продолжены С. П. Королевым, В. П. Глушко и другими учеными уже после войны. В результате этих работ СССР стал пионером в освоении космоса. Бурными темпами наука о горении начала развиваться после Второй мировой войны.

Основополагающий вклад в науку о горении был внесен академиком Н. Н. Семеновым, который получил Нобелевскую премию по физике за открытие цепных разветвленных реакций, играющих определяющую роль в горении и взрыве. Н. Н. Семенов основал Институт химической физики АН СССР, который на протяжении многих лет занимает ведущее положение в области горения. Выдающимся ученым в области горения был академик Я. Б. Зельдович (трижды Герой Социалистического Труда). Вклад в науку о горении Я. Б. Зельдовича настолько велик, что мировое сообщество по горению учредило золотую медаль его имени за достижения в науке о горении, которая вручается каждые два года на Международных симпозиумах по горению.

На стыке химической кинетики и науки о горении плодотворно работали К. К. Андреев, А. Ф. Беляев, В.В. Воеводский, А. А. Ковальский, В. Н. Кондратьев, П.Ф. Похил, Д. А. Франк-Каменецкий, Ю. Б. Харитон и многие другие выдающиеся советские ученые. За рубежом наука о горении интенсивно развивается в США, где сложились крупные научные школы исследователей, возглавляемые Ф. А. Вильямсом, Т. Карманом, Б. Льюисом, А. К. Оппенгеймером, М. Саммерфильдом, Г. Эльбе. Из европейских ученых

в области физики горения можно отметить М. Баррера, А. Г. Гейдона, Луиджи де Лука, Д. В. Сполдинга и других. [2]

1.2. Основные области применения горения

Процессы горения жидких, твердых и газообразных топлив широко используются практически во всех отраслях современной техники и технологии. Отметим наиболее важные направления использования процессов горения:

— Наиболее важную роль процессы горения играют в теплоэнергетике тепловые электростанции используют энергию горения угля, горючих газов, и жидких углеводородов;

— в технологии получения черных и цветных металлов стекла, керамики, цемента, и других необходимых материалов также используется энергия горения для нагрева и плавления соответствующих компонентов и сырья;

— артиллерия, стрелковое оружие и другие виды вооружений используют в качестве источника энергии взрывчатые вещества различных классов;

— большое народнохозяйственное значение имеют взрывные технологии, применяемые для добычи угля и других полезных ископаемых, при строительных работах (возведение плотин, прокладка туннелей и т. д.), при разрушении ледяных заторов;

— важным направлением в науке о горении являются экологические аспекты горения, получившие большое развитие в последнее время, к ним относятся технология сжигания бытовых отходов, изучение механизмов образования экологически вредных продуктов сгорания (оксиды азота, сажа, соединения хлора), эти исследования позволяют найти условия, при которых концентрация токсичных веществ в выбросах минимальна;

— одним из важнейших направлений науки о горении является изучение пожаров (в жилых помещениях, лесных массивов и т. д.) и

разработка методов пожаротушения: для тушения пожаров используются как физические, так и химические способы, которые способствуют обрыву цепей химической реакции горения;

— отдельно следует отметить роль процессов горения в двигателестроении, авиации и ракетной технике: процессы горения используются для получения движущей энергии различных транспортных средств, начиная от паровоза и вплоть до современных ракетных двигателей, автомобилей, самолетов, судов и т. д. В качестве примера рассмотрим схему прямоточного воздушно-реактивного двигателя, приведенную на рис. 1.2.

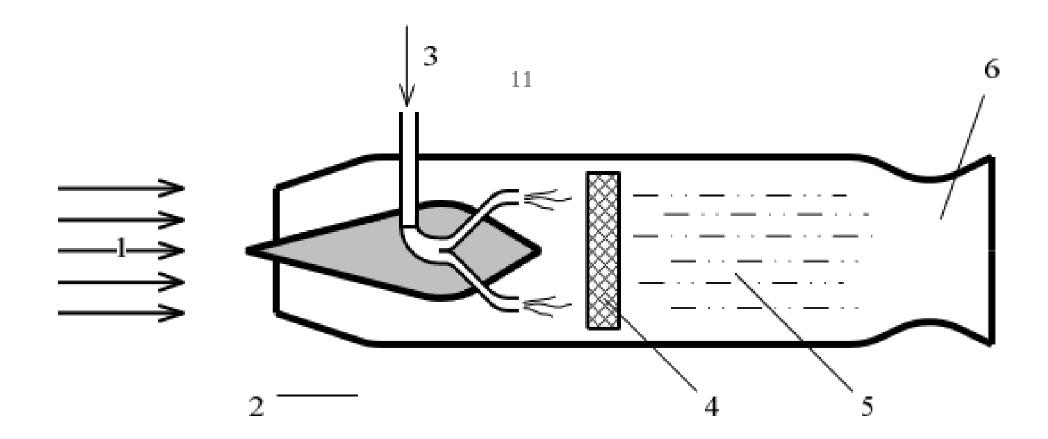


Рис. 1.2. Схема прямоточного воздушно-реактивного двигателя:
1 – воздух; 2 – диффузор; 3 – впрыск горючего;
4 – стабилизатор пламени; 5 – камера сгорания; 6 – сопло.

Помимо жидкостных ракетных двигателей, в которых в качестве горючего используются несимметричный диметилгидразин (гептил) или жидкий водород, а в качестве окислителя – азотную кислоту или жидкий кислород, в СССР, США, Японии, Китае, Западной Европе получили развитие ракетные двигатели на твердом топливе. В качестве твердого топлива, способного к самостоятельному горению, чаще всего используется смесь полимерного горючего и порошкообразного окислителя (например, перхлората аммония). Основной задачей при создании топлива является получение наиболее высокого удельного импульса (отношение тяги двигателя к массовому секундному расходу топлива), достигаемого при наиболее

высокой температуре и наименьшем молекулярном весе продуктов сгорания. С этой целью в состав твердых ракетных топлив добавляют порошки легких металлов – алюминия или магния. Изучение горения таких сложных систем представляет серьезную задачу в современной физике горения.

Наука о горении продолжает развиваться. В последние годы появились новые направления в науке о горении и технологии, основанные на нем. Это самораспространяющийся высокотемпературный синтез – процесс перемещения волны химической реакции по смеси твердых дисперсных реагентов с образованием твердых конечных продуктов. Данная технология позволяет синтезировать новые материалы и вещества с особыми свойствами. Можно назвать еще целый ряд технологий, число которых постоянно пополняются, где процессы горения и взрыва играют определяющую роль.

Несмотря на длинную историю, количественное описание процессов горения стало развиваться сравнительно недавно. Это связано со сложностью явления, которое включает в себя целый ряд химических реакций, а также такие аспекты, как течение газа, теплопроводность и диффузионный перенос веществ. В последние годы экспериментальная техника и техника компьютерного моделирования поднялись до такого высокого уровня, что многие проблемы горения могут быть описаны количественно. [2]

1.3. Горение и окисление

При соединении горючих веществ с кислородом всегда выделяется теплота, но не все эти реакции протекают в виде горения. Например, окисление этилового спирта в уксусный альдегид нельзя назвать горением. В этом случае скорость реакции невелика, и количество выделяемой теплоты недостаточно для нагревания продуктов реакции до свечения. Если каким-либо способом увеличить скорость реакции и, следовательно, выделение теплоты, то процесс окисления веществ может перейти в горение. Следовательно, горение относится к процессу окисления и характеризуется только высокой скоростью реакций и значительным тепловым эффектом.

В дальнейшем будем различать процессы окисления и горения по внешним признакам: окисление – это процесс соединения горючего вещества с кислородом без выделения света, то есть без пламени или накала вещества, горение – это процесс окисления с появлением пламени или накала вещества.

Появление пламени или накала вещества в процессе окисления всегда является результатом значительного теплового эффекта реакции. Излучение света в процессе горения – это результат перехода химической энергии реагирующих веществ в тепловую реакцию промежуточных и конечных продуктов реакции. [2]

1.4. Условия, необходимые для горения

Горение веществ возможно только при наличии горючего вещества, кислорода воздуха (или другого окислителя) и достижения температуры, способной вызвать процесс горения.

Воздух и горючее вещество составляют систему, способную гореть, а температурные условия обуславливают возможность самовоспламенения и горения системы. При установившемся режиме горения изменение состава системы и температурных условий ведет к изменению скорости горения или его прекращению. Например, изменение концентрации горючего вещества в газовых или пылевых смесях первоначально изменяет скорость горения в ту или иную сторону, а затем ведет к уменьшению скорости и прекращению горения.

Из составных частей воздуха в горении участвует только кислород. Азот и редкие газы, находящиеся в воздухе, в этом процессе не участвуют. Изменяя концентрацию кислорода в воздухе, можно изменить скорость горения веществ. Наибольшая скорость горения получается при горении вещества в чистом кислороде, наименьшая (прекращение горения) – при содержании 14–15 % кислорода.

Горение веществ может происходить за счет кислорода, находящегося в составе других веществ, способных легко его отдавать. Такие вещества называются окислителями. Приведем наиболее известные окислители:

- бертолетова соль ($KClO_3$);
- калийная селитра (KNO_3);
- натриевая селитра ($NaNO_3$);
- нитрат аммония (NH_4NO_3);
- марганцево-кислый калий ($KMnO_4$);
- перхлорат аммония (NH_4ClO_4).

В составе окислителей содержится кислород, который может быть выделен путем разложения соли, например:

$$2KClO_3 \xrightarrow{t,°C} 2KCl + 3O_2$$

Разложение окислителей происходит при нагревании, а некоторых из них даже под воздействием сильного удара. Для того, чтобы вещество горело за счет кислорода окислителя, необходимо как горючее, так и окислитель измельчить и тщательно перемешать для увеличения площади соприкосновения реагирующих веществ. Горение таких смесей происходит с большой скоростью, так как кислород в момент выделения находится в атомарном состоянии. Пример таких смесей – черный порох, термит, пиротехнические составы, смесевые твердые ракетные топлива.

Для прекращения горения необходимо нарушить вызывающие его условия. Так, при тушении водой происходит охлаждение горящего вещества и уменьшение концентрации горючих газов за счет образования паров воды. При тушении нефти пеной прекращается подача теплоты от пламени к нефти и затрудняется его поступление в зону горения. [2]

1.5. Продукты горения

Продукты горения – это газообразные, жидкие или твердые вещества, образующиеся в процессе горения. Состав продуктов сгорания зависит от

состава горящего вещества и от условий его горения. Органические и неорганические горючие вещества состоят, главным образом, из углерода, кислорода, водорода, серы, фосфора и азота. Из них углерод, водород, сера и фосфор способны окисляться при температуре горения и образовывать продукты горения: CO, CO_2, SO_2, P_2O_5. Азот при температуре горения не окисляется и выделяется в свободном состоянии, а кислород расходуется на окисление горючих элементов вещества. Все указанные продукты сгорания (за исключением окиси углерода CO) гореть в дальнейшем больше не способны. Они образуются при полном сгорании, то есть при горении, которое протекает при доступе достаточного количества воздуха и при высокой температуре.

При неполном сгорании органических веществ в условиях низких температур и недостатка воздуха образуются более разнообразные продукты – окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные химические соединения. Они получаются при частичном окислении как самого горючего, так и продуктов его сухой перегонки (пиролиза). Эти продукты образуют едкий и ядовитый дым. Кроме того, продукты неполного горения сами способны гореть и образовывать с воздухом взрывчатые смеси. Такие взрывы бывают при тушении пожаров в подвалах, сушилках и в закрытых помещениях с большим количеством горючего материала. Рассмотрим кратко свойства основных продуктов горения. [2]

1.5.1. Углекислый газ

Углекислый газ или двуокись углерода (CO_2) – продукт полного горения углерода. Не имеет запаха и цвета. Плотность его по отношению к воздуху $\bar{\rho} = 1.52$. Плотность углекислого газа при температуре T = 0 °С и при нормальном давлении p = 760 миллиметров ртутного столба (мм Hg) равна 1.96 кг/м^3 (плотность воздуха при этих же условиях равна ρ = 1.29 кг/м^3). Углекислый газ хорошо растворим в воде (при T = 15 °С в одном литре воды растворяется один литр газа). Углекислый газ не поддерживает горение веществ, за исключением

щелочных и щелочноземельных металлов. Горение магния, например, происходит в атмосфере углекислого газа по уравнению:

$$CO_2 + 2Mg = C + 2MgO$$

Токсичность углекислого газа незначительна. Концентрация углекислого газа в воздухе 1.5 % безвредна для человека длительное время. При концентрации углекислого газа в воздухе, превышающей 3–4.5 %, нахождение в помещении и вдыхание газа в течение получаса опасно для жизни. При температуре T = 0 °C и давлении p = 3.6 МПа углекислый газ переходит в жидкое состояние. Температура кипения жидкой углекислоты составляет T = –78 °C. При быстром испарении жидкой углекислоты газ охлаждается и переходит в твердое состояние. Как в жидком, так и твердом состоянии, капли и порошки углекислоты применяются для тушения пожаров. [2]

1.5.2 Оксид углерода

Оксид углерода или угарный газ (CO) – продукт неполного сгорания углерода. Этот газ не имеет запаха и цвета, поэтому особо опасен. Относительная плотность угарного газа $\bar{\rho} = 0.97$. Плотность угарного газа при T = 0 °C и p = 760 мм Hg составляет 1.25 кг/м^3. Этот газ легче воздуха и скапливается в верхней части помещения при пожарах. В воде оксид углерода почти не растворяется. Способен гореть и с воздухом образует взрывчатые смеси. Угарный газ при горении дает пламя синего цвета. Угарный газ является очень токсичным. Вдыхание воздуха с концентрацией угарного газа 0.4 % смертельно для человека. Стандартные противогазы от угарного газа не защищают, поэтому при пожарах применяются специальные фильтры или кислородные изолирующие приборы. [2]

1.5.3. Сернистый газ

Сернистый газ (SO_2) – продукт горения серы и сернистых соединений. Бесцветный газ с характерным резким запахом. Относительная плотность

сернистого газа $\bar{\rho} = 2.25$. Плотность этого газа при T = 0 °C и p = 760 мм Hg составляет 2.9 кг/м^3, то есть он намного тяжелее воздуха. Сернистый газ хорошо растворяется в воде, например, при температуре T = 0 °C в одном литре воды растворяется восемьдесят литров SO_2, а при T = 20 °C – сорок литров. Сернистый газ горение не поддерживает. Действует раздражающим образом на слизистые оболочки дыхательных путей, вследствие чего является очень токсичным. [2]

1.5.4. Дым

При горении многих веществ, кроме рассмотренных выше продуктов сгорания выделяется дым – дисперсная система, состоящая из мельчайших твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в каком-либо газе. Диаметр частиц дыма составляет $10^{-4} - 10^{-6}$ см (от 1 до 0.01 мкм). Отметим, что 1 мкм (микрон) равен 10^{-6} м или 10^{-4} см. Более крупные твердые частицы, образующиеся при горении, быстро оседают в виде копоти и сажи. При горении органических веществ дым содержит твердые частицы сажи, взвешенные в CO_2, CO, N_2, SO_2 и других газах. В зависимости от состава и условий горения вещества получаются различные по составу и по цвету дымы. При горении дерева, например, образуется серовато-черный дым, ткани – бурый дым, нефтепродуктов – черный дым, фосфора – белый дым, бумаги, соломы – беловато-желтый дым. [2]

2. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Горение всех веществ начинается с их воспламенения.

Воспламенение – начальная стадия горения, в течение которой энергия, подводимая к системе от внешнего источника энергии, приводит к резкому ускорению химической реакции из-за прогрессивного накопления энергии или активных промежуточных частиц. [1]

У большинства горючих веществ момент воспламенения характеризуется появлением пламени. У тех веществ, которые горят без пламени, например, у термитных составов, использующихся для сварки металлов, момент воспламенения характеризуется появлением свечения (накала).[1]

Известны два вида воспламенения веществ – самовоспламенение и зажигание (вынужденное воспламенение). При самовоспламенении происходит резкое увеличение скорости экзотермических объемных реакций, сопровождающееся пламенным горением и (или взрывом) без непосредственного контакта с огнем. При зажигании используется явление распространения фронта пламени от местного относительного небольшого по размерам источника зажигания (пламя, искра, и т. п.).

Таким образом, зажигание представляет собой два последовательных процесса – сначала начальное очаговое зажигание, которое вызывает первичное пламя, и затем распространение пламени от источника по всему объему горючей смеси. [1]

Источник зажигания (воспламенения) — это любой источник теплоты, способный нагреть горючее вещество до определенной температуры (температуры воспламенения или самовоспламенения).

Наиболее распространенными источниками зажигания являются:

— искры различного происхождения: появляющиеся при неисправности электрооборудования; при соударении металлических тел, при сварке, кузнечных работах и т. д.;

— нагретые тела;
— теплота, возникающая в результате трения;
— аппараты огневого действия;
— искровые заряды статического электричества;
— теплота адиабатического сжатия;
— перегрев электрических контактов;
— химические реакции, протекающие с выделением теплоты;
— пламя и др.

2.1. Основные понятия химической кинетики

Приведем краткие сведения из химической кинетики – науки о механизме и скорости химических реакций. Химическая кинетика или кинетика химических реакций — раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений. Важнейшая величина – скорость химической реакции – определяется изменением во времени количества какого-либо из исходных веществ или продуктов реакции в результате химического превращения. Химические реакции могут протекать гомогенно (состояние, которые в каждый момент времени тождественны сами себе, поэтому они не нуждаются в выделении одной из фаз: все их фазы одинаковы) или гетерогенно (на поверхности раздела фаз). Скорость гомогенной реакции – это количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени в единице объема. Для реакций, протекающих в системах постоянного объема:

$$u_i = \frac{dC_i}{dt}$$

где C_i – концентрация i-го вещества, моль·м$^{-3}$ или кг·м$^{-3}$;

u_i – скорость реакции по i-му веществу, моль·м$^{-3}$·с$^{-1}$ или кг·м$^{-3}$·с$^{-1}$

Если i-тое вещество – продукт реакции, то $dc_i/dt > 0$, если это исходное вещество, то $dc_i/dt < 0$. Химические реакции делятся на простые и сложные.

Простая реакция протекает в одном направлении и в один этап; кинетическая схема такой реакции имеет вид:

$$X_1 + X_2 + \cdots \rightarrow Y_1 + Y_2 + \cdots,$$

где X_i – исходные вещества; Y_j – продукты реакции.

К сложным относятся обратимые реакции (одновременно протекающие в двух противоположных направлениях)

$$X_1 + X_2 + \ldots \leftrightarrow Y_1 + Y_2 + \ldots,$$

параллельные реакции, описываемые, в частном случае кинетической схемой

$$X_1 + X_2 + \cdots \begin{cases} Y_1 + Y_2 + \cdots \\ Z_1 + Z_2 + \cdots \end{cases}$$

и последовательные реакции, например

$$X_1 + X_2 + \cdots \rightarrow Y_1 + Y_2 + \cdots \rightarrow Z_1 + Z_2 + \ldots$$

Для простой реакции можно записать стехиометрическое уравнение

$$v_1X_1 + v_2X_2 + \cdots \rightarrow \varepsilon_1Y_1 + \varepsilon_2Y_2 + \cdots,$$

где v_1, ε_1 – стехиометрические коэффициенты, соответственно равные числа молекул исходных веществ и продуктов реакции, участвующих в элементарном процессе. Стехиометрическое уравнение позволяет установить связь между скоростями простой реакции по различным компонентам:

$$u_1 = \frac{dC_{X_1}}{dt};\ \ u_2 = \frac{dC_{X_2}}{dt};\ \ldots; u_1' = \frac{dC_{Y_1}}{dt}\ ; u_2' = \frac{dC_{Y_2}}{dt}\ldots$$

При квазистационарном протекании процесса все исходные вещества должны исчезать, а продукты – появляться в результате химической реакции в эквивалентных количествах, то есть должно удовлетворяться условие стехиометрии:

$$-\frac{u_1}{v_1} = -\frac{u_2}{v_2} = \ldots = \frac{u_1'}{\varepsilon_1} = \frac{u_2'}{\varepsilon_2} = \ldots = \text{idem}.$$

Чем больше величина v_1 или ε_1, тем больше по модулю должна быть скорость реакции $|u_i|$ или $|u_i'|$ (то есть при большем значении

стехиометрического коэффициента большее количество соответствующего вещества реагирует в единицу времени). Отсюда следует, что независимо от выбора вещества, скорость реакции можно охарактеризовать величиной

$$u = \frac{|u_1|}{v_1} = \frac{|u_2|}{v_2} = \ldots = \frac{|u'_1|}{\varepsilon_1} = \frac{|u'_2|}{\varepsilon_2} = \ldots$$

Величина u называется скоростью простой реакции без отношения к какому-либо конкретному компоненту.

Скорость простой реакции подчиняется закону действующих масс

$$u = kC_{X_1}^{v_1} C_{X_2}^{v_2} \ldots,$$

где k – константа скорости реакции, численно равная ее скорости при единичных концентрациях.

Подчеркнем, что в это уравнение входят только концентрации исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

Сумма стехиометрических коэффициентов $v = \sum v_i$, равная количеству молекул, принимающих участие в единичном акте, называется стехиометрическим порядком (молекулярностью) реакции:

- $v = \sum v_i = 1$ – мономолекулярная реакция;
- $v = \sum v_i = 2$ – бимолекулярная реакция;
- $v = \sum v_i = 3$– тримолекулярная реакция.

Стехиометрический порядок простой реакции – всегда целое число (не дробное) и не превышает трех (вероятность одновременного столкновения более чем трех молекул близка к нулю). Применять закон действующих масс для расчета сложных реакций можно для одностадийной обратимой реакции, скорость которой

$$u = u_+ - u_-,$$

где u_+ , u_-– скорости реакции в прямом и обратном направлениях. По закону действующих масс

$$u = k_+ C_{X_1}^{v_1} C_{X_2}^{v_2} \ldots - k_- C_{Y_1}^{\varepsilon_1} C_{Y_2}^{\varepsilon_2} \ldots$$

где k_+ , k_- – константы скорости прямой и обратной реакций. При $u_+ = u_-$ величина u = 0, что соответствует химическому равновесию системы.

В общем случае для описания сложной реакции нужно несколько стехиометрических уравнений. Складывая их, получаем брутто-уравнение реакции, которое описывает процесс в целом, но не отражает истинного механизма химических превращений. Для сложной реакции можно (на основе экспериментов) записать уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией исходных веществ (кинетическое уравнение)

$$u = kC_{X_1}^{n_1}C_{X_2}^{n_2}\ldots,$$

где n_1 – порядок реакции по i-му веществу; $n = \sum n_i$ – порядок реакции (кинетический порядок реакции). В отличие от $v = \sum v_i$,кинетический порядок реакции n может быть дробным числом. Размерность константы скорости реакции k зависит от ее порядка:

— для $n = 0, [k] = [C] \cdot c^{-1}$;

— для $n = 1, [k] = c^{-1}$;

— для $n = 2, [k] = [C]^{-1} \cdot c^{-1}$,

где $[C]$ – принятая размерность концентрации.

Различие в размерности константы скорости реакции k связано с тем, что размерность скорости реакции всегда должна быть $[u] = моль \cdot м^{-3} \cdot c^{-1}$ или $[u] = кг \cdot м^{-3} \cdot c^{-1}$.

Скорость подавляющего большинства реакций (простых и сложных) повышается с ростом температуры T, а константа скорости реакции подчиняется закону Аррениуса

$$k = z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где z – предэкспонент (предэкспоненциальный множитель, частотный фактор), размерность которого равна размерности константы скорости реакции [z] = [k];

T – абсолютная температура, К;

E – энергия активации реакции, Дж·моль$^{-1}$;

R_0 = 8.3134 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ – универсальная газовая постоянная.

Безразмерный показатель экспоненты в законе Аррениуса называется критерием Аррениуса:

$$\mathrm{Arn} = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R_0 T_0}}$$

где T_0 – характерная температура.

Этот критерий выражает чувствительность скорости химической реакции к изменению температуры. Чем выше значение Arn, тем сильнее эта чувствительность. Входящие в закон Аррениуса величины z и E называются кинетическими константами химической реакции. Физический смысл энергии активации E для простой реакции состоит в том, что это энергия, которой должна обладать молекула для того, чтобы вступить в реакцию. Для сложных реакций E не имеет простого физического смысла. Значения z, E определяются, как правило, экспериментальным путем. Кинетические константы полностью определяют скорость протекания каждой конкретной реакции, в том числе и реакции воспламенения или горения. Задача экспериментального определения этих констант является важнейшей при исследовании физико-химических процессов в высокоэнергетических установках.

Химическая реакция проходит с выделением тепла (экзотермическая реакция), либо с его поглощением (эндотермическая реакция). Если прямая реакция – экзотермическая, то обратная – эндотермическая. Количество тепла, выделяемого при полном реагировании единицы количества вещества (1 моль или 1 кг), называется тепловым эффектом реакции q. Размерность теплового эффекта реакции [q] = Дж·моль$^{-1}$ или [q] = Дж·кг$^{-1}$.

2.2 Тепловая теория самовоспламенения

Самовоспламенение - процесс возникновения горения, происходящий в результате протекания экзотермической химической реакции окисления, приводящей к самопроизвольному нагреванию горючей смеси. [3]

Самовоспламенение характеризуется резким повышением температуры, бурным выделением теплоты и появлением пламени. Температура, при которой возникает самовоспламенения горючей смеси, называется температурой самовоспламенения T_*. В реальных условиях температура самовоспламенения может быть ниже указанной в справочной литературе, поскольку на ее величину оказывают влияние объем реакционного сосуда, материал стенок сосуда и ряд других факторов. [4] Для большинства технических горючих жидкостей она находится в пределах 250÷700 °С, а твердых горючих веществ — от 140÷700 °С. [2]

Химическая реакция может закончиться самовоспламенением при следующих условиях:

— выделение теплоты в результате реакции, то есть экзотермичность реакции;

— возможность протекания реакции при температурах более низких, чем температура самовоспламенения;

— способность реакции к резкому ускорению при повышении температуры (по закону Аррениуса).

Процесс самовоспламенения веществ происходит следующим образом. При нагревании горючей смеси (например, смеси паров бензина с воздухом) можно достигнуть такой температуры, при которой в смеси начинает протекать медленная реакция – окисление. Эта реакция сопровождается выделением теплоты, и смесь начинает нагреваться выше той температуры, до которой ее нагрели.

Одновременно с тепловыделением и нагревом смеси происходит теплоотдача от смеси в окружающую среду за счет теплопроводности,

конвекции и излучения. Если скорость реакции окисления мала, то теплоотдача превышает выделение теплоты. При этом, после некоторого повышения температуры, скорость реакции начинает снижаться и самовоспламенения не происходит.

Если смесь нагреть извне до более высокой температуры, то вместе с увеличением скорости реакции увеличивается и количество теплоты, выделяемой в единицу времени. При достижении определенной температуры T^*, которая зависит от внешних условий, скорость тепловыделения начинает превышать скорость теплоотдачи, в результате чего реакция интенсивно ускоряется. В этот момент происходит самовоспламенение вещества. Таким образом, температура самовоспламенения реагирующего вещества – это такое значение температуры, при котором скорость тепловыделения Q_+ (Дж/с) становится равной скорости теплоотвода $Q_–$ (Дж/с):

$$Q_+(T) = Q_- (T)$$

Зависимости $Q_+(T)$ и $Q_- (T)$, построенные на одном графике, называются диаграммой Семенова (рис. 2.1). Точка пересечения кривых теплоприхода и теплоотвода определяет величину температуры самовоспламенения T_* (рис. 2.1).

Количественная теория теплового самовоспламенения была развита академиком Н. Н. Семеновым в 1928 г. на основе механизма цепных реакций. Согласно этому механизму, увеличение температуры смеси ведет к увеличению длины цепи и числа образующихся вследствие теплового движения активных молекул. При некотором значении температуры T_* длина цепи становится такой, что число разветвлений в ней становится больше числа обрывов. Реакция при этом приобретает ускорение и происходит самовоспламенение смеси. Из этого следует, что условием цепного самовоспламенения является равенство числа разветвлений числу обрывов.

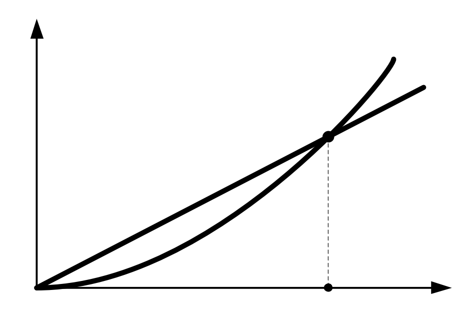


Рис. 2.1 Диаграмма Семенова

Температура самовоспламенения одного и того же вещества зависит от внешних условий и может изменяться в широких пределах. Величина T_* характеризует степень пожароопасности вещества – чем ниже температура самовоспламенения T_*, тем больше пожароопасность.

Для определения температуры самовоспламенения используются два метода – нагрев горючей смеси в сосуде заданного объема и воспламенение смеси нагретым шариком или нитью. В последнем случае измеренная величина T_* будет зависеть как от размера шарика, так и от его материала. Чем меньше диаметр шарика, тем выше должна быть его температура, обеспечивающая самовоспламенение газовой смеси. Большое влияние на величину T_* оказывает каталитическое действие материала шарика или нити. График зависимости T_* от диаметра платинового шарика D для некоторых горючих газов приведен на рис. 2.2.

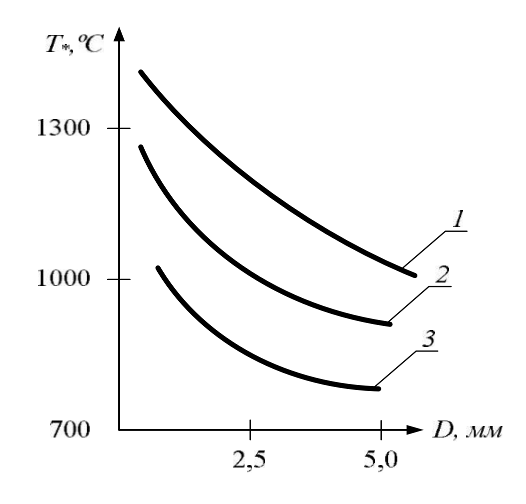


Рис. 2.2 Зависимость температуры самовоспламенения газов от диаметра нагретого шарика: 1 – пентан; 2 – светильный газ; 3 – водород

2.3 Область самовоспламенения

Величина температуры самовоспламенения T_* сильно зависит от давления реагирующих газов. На рис. 2.3 приведены границы области самовоспламенения типичных углеводородов (смеси горючих газов и паров с воздухом) в зависимости от давления среды.

Для смесей, параметры которых – давление p и температура T – лежат выше кривой ABCDEF, произойдет самовоспламенение. Если параметры смеси p, T лежат ниже кривой ABCDEF, то самовоспламенение не происходит. Рассмотрим изменение температуры самовоспламенения T_* углеводородных смесей при повышении и понижении давления. При повышении давления смеси выше атмосферного (p > 0.1 МПа) величина T_* резко снижается, особенно при p > 0.2 Мпа (участок DE). При p > 0.3 МПа величина температуры самовоспламенения становится постоянной, т. е. T_* = const (участок EF). При давлениях ниже атмосферного величина температуры самовоспламенения T_*сначала резко повышается, достигая максимума (точка C), а затем снижается, образуя полуостров ABC.

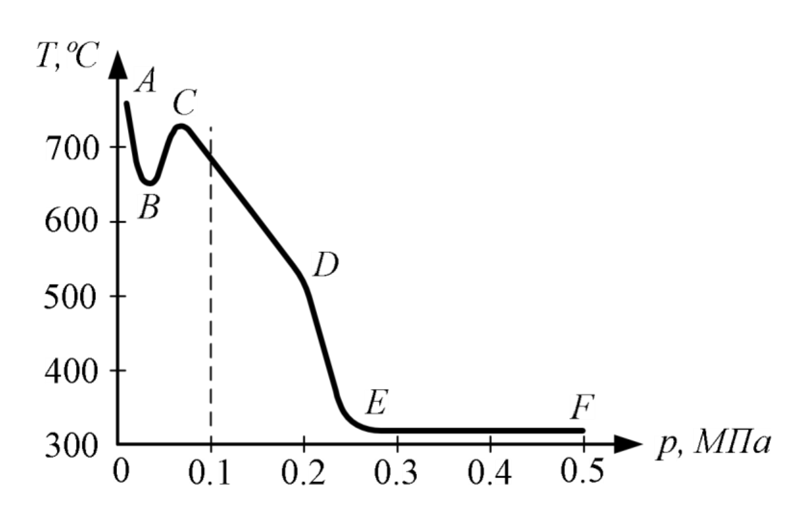


Рис. 2.3 Область самовоспламенения углеводородов
в зависимости от давления смеси

Кроме параметров окружающей среды, то есть давления и температуры, величина T_* зависит от состава горючей смеси. На рис. 2.4 приведена зависимость температуры самовоспламенения T_* от процентного содержания

метана (CH_4) в воздухе. Как видно из графика, наиболее низкое значение T_* соответствует смеси, содержащей 6 % метана в воздухе, а наиболее высокое значение T_* – смеси, содержащей 14 % метана (верхний предел взрыва). Отметим, что зависимость T_* от состава смеси всегда имеет минимум, приведенный на рис. 2.4. При этом наименьшей температурой самовоспламенения из смесей горючих паров и газов с воздухом обладает смесь, близкая к стехиометрической.

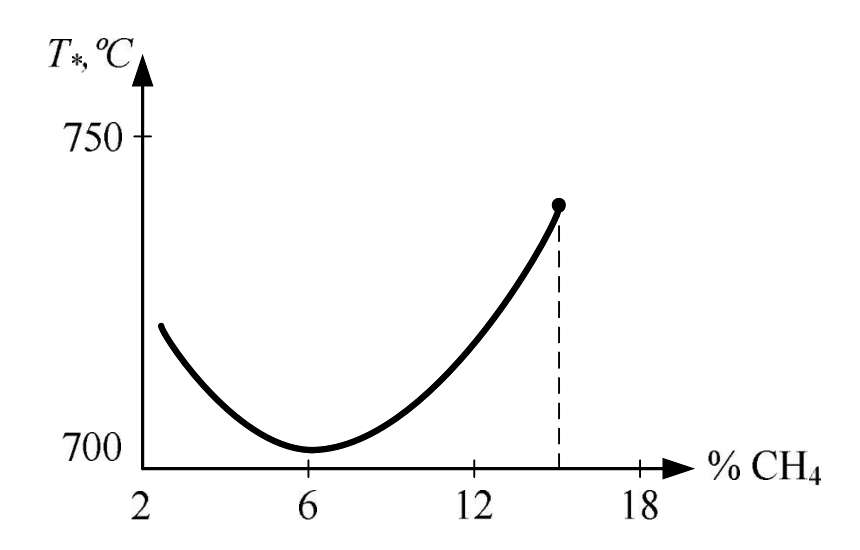


Рис. 2.4 Зависимость T* от содержания метана в воздухе

2.4 Период индукции

Период индукции — это начальный период реакции, в течение которого скорость реакции неизмеримо мала, и который далее сменяется периодом быстрого развития химического превращения. То есть период индукции – это период накопления активных центров. [3]

Период индукции - время с момента ввода горючего вещества в нагретый сосуд до его самовоспламенения.

Величина периода индукции t_* зависит от состава горючей смеси, а также изменяется в зависимости от количества вещества, давления, температуры сосуда, его размеров и других факторов. На рис. 2.5 приведена зависимость t_* от давления для смеси диметиловогоэфира (CH_3OCH_3) с

кислородом при температуре в сосуде T = 245 °C. Как следует из графика, с ростом давления период индукции резко уменьшается.

На рис. 2.6 приведена зависимость периода индукции t_* смеси метана (CH_4) с кислородом от давления для разных значений температуры сосуда. Как видно из приведенного графика, период индукции также резко уменьшается с увеличением давления. Для одинаковых значений давления смеси, например, для $p = p_0$ (рис.2.6), величина периода индукции t_* тем больше, чем ниже температура сосуда.

Кроме термодинамических параметров среды – температуры и давления, величина t_* зависит и от состава газовой смеси. В табл. 2.1 приведены данные по t_* для метано-воздушной смеси с разным содержанием метана. Как следует из приведенных данных, с увеличением содержания горючего газа в смеси, период индукции возрастает.

Период индукции играет большую роль не только для смесей горючих газов с воздухом, но также для пылевоздушных смесей и твердых топлив. Этот параметр имеет практическое значение при оценке пожарной безопасности некоторых производств. Отметим, в частности, лакокрасочные цехи, крупные гаражи, шахты, рудники, элеваторы и т. д., в которых находятся испаряющиеся и легковоспламеняющиеся жидкости (лак, бензин) или аэрозоли.

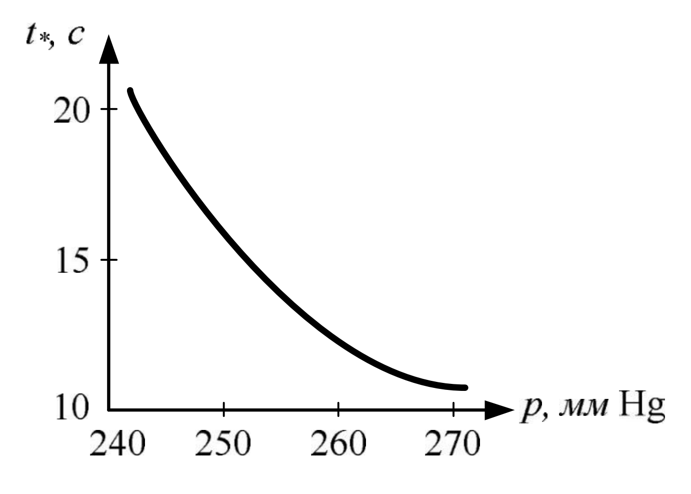


Рис. 2.5 Влияние давления на величину периода индукции смеси (CH3OCH3+ O2) при T = 245 °C

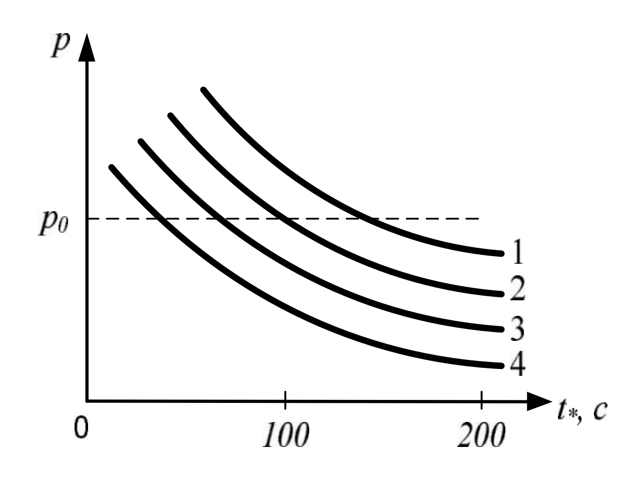


Рис. 2.6 Влияние температуры на величину периода индукции смеси (CH4+ O2):
1 – T = 730 °C; 2 – T = 750 °C; 3 – T = 780 °C; 4 – T = 800 °C

Таблица 2.1

Значения периода индукции (t*, с) в зависимости
от температуры и состава метано-воздушной смеси

Содержание CH_4 в смеси, %	t_* при 775°C	t_* при 825°C	t_* при 875°C
6	1.08	0.58	0.35
7	1.15	0.60	0.36
8	1.23	0.62	0.37
9	1.30	0.65	0.39
10	1.40	0.68	0.41
12	1.64	0.74	0.44

2.5. Температура самовоспламенения газов и жидкостей

Температура самовоспламенения сильно зависит от давления. Это связано с тем, что T_* есть функция скорости реакции окисления, которая зависит от давления. Особенно сильно влияние давления на T_* проявляется для газообразных и жидких веществ. Чем выше давление горючей смеси, тем ниже T_* и наоборот. Для подтверждения этого приведем таблицу зависимости T_* от давления р для некоторых углеводородов (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Зависимость температуры самовоспламенения (T_*, °C)
от давления для некоторых углеводородов

Вещество	T_* при 0.1 МПа	T_* при 0.5 МПа	T_* при 1.5 МПа	T_* при 2.5 МПа
Бензин	480	350	290	250
Бензол	680	620	520	490
Керосин	460	330	220	200

Самовоспламенение газо- и паровоздушных смесей в компрессорах и аппаратах с повышенным давлением всегда происходит при более низких температурах, чем при атмосферном давлении. В табл. 2.3 приведена зависимость температуры самовоспламенения T_* метано-воздушной смеси от давления.

Таблица 2.3

Зависимость температуры самовоспламенения метано - воздушной смеси от давления

P, МПа	0.05	0.1	0.3	0.5	0.7
T_*, °C	741	728	695	666	644

Газо - или паровоздушная смесь может иметь различный состав, в зависимости от которого изменяется и его температура самовоспламенения. Это связано с тем, что скорость химической реакции при постоянной температуре зависит от концентрации реагирующих веществ. Наиболее бедная горючая смесь (с недостатком горючего) должна иметь более высокую температуру самовоспламенения, так как скорость реакции в такой смеси мала и, следовательно, мало тепловыделение. Концентрация окислителя (кислорода) в такой смеси значительно больше необходимой для полного сгорания горючего. Поэтому большое количество теплоты расходуется на нагрев газов, не участвующих в реакции. Это ведет к тому, что превышение тепловыделения над теплоотдачей может наступить в такой смеси только при более высокой температуре.

При увеличении горючего в смеси скорость реакции увеличивается, а температура самовоспламенения понижается. Такая зависимость температуры самовоспламенения от концентрации горючего вещества соблюдается только до определенного состава смеси, близкого к стехиометрическому.

При дальнейшем увеличении горючего в смеси температура самовоспламенения будет повышаться, так как увеличение концентрации

горючего теперь ведет к уменьшению доли окислителя и, следовательно, к уменьшению скорости реакции (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Зависимость температуры самовоспламенения
метано -воздушной смеси от концентрации метана

CH4, %	2	4	7	10	12
T*, °C	710	696	697	707	724

Если в качестве окислителя служит не воздух, а кислород, то величина температуры самовоспламенения резко снижается. В табл. 2.5 приведены температуры самовоспламенения для смесей некоторых углеводородов с воздухом и с кислородом. Из приведенных данных следует, что в среде кислорода температура самовоспламенения почти в два раза ниже, чем в среде воздуха.

Таблица 2.5

Значения температуры самовоспламенения (T*, °C)
для смесей нефтепродуктов с воздухом и кислородом

Нефтепродукты	В среде кислорода	В среде воздуха
Эфир	301	647
Бензин	311	685
Керосин	285	609
Дизельное топливо	327	515

Большое влияние на температуру самовоспламенения T_* оказывают катализаторы. Катализаторами могут являться как стенки сосуда, так и специальные присадки, вводимые непосредственно в горючее. Катализаторы могут как уменьшать, так и увеличивать температуру самовоспламенения. В частности, сильным катализатором, ускоряющим скорость реакции, является платина. Введение платинового катализатора значительно снижает температуру самовоспламенения T_* углеводородов. Для исключения явления детонации в двигателях внутреннего сгорания в моторное топливо (бензин) вводятся катализаторы – антидетонаторы, повышающие температуру

самовоспламенения бензино-воздушной смеси. К таким катализаторам относятся, в частности: тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ – 0.5 г/л; пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ – 3 г/л; тетраэтилолово $Sn(C_2H_5)_4$ – 2 г/л. Эти катализаторы повышают температуру самовоспламенения на (80÷170) °С.

Положительный эффект, получаемый при введении тетраэтилсвинца и других катализаторов, сопровождается повышением токсичности продуктов сгорания.

Величина T_* зависит также и от объема горючей смеси (сосуда). Чем меньше объем сосуда, тем выше T_* (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Температура самовоспламенения метано -воздушной смеси (6 % CH_4)

V, см^3	15	80	225
T_*, °С	730	695	675

При уменьшении объема сосуда происходит увеличение поверхности теплоотдачи, приходящейся на единицу объема смеси. Если принять сосуд в виде куба с ребром 1 см, то объем сосуда составит V = 1 см^3, а поверхность теплоотдачи S = 6 см^2. Если увеличить ребро куба до 2 см, то его объем будет V = 8 см^3, а поверхность теплоотдачи S = 24 см^2. В первом случае на 1 см^3 смеси приходится 6 см^2 поверхности теплоотдачи, а во втором – только 3 см^2. Согласно тепловой теории самовоспламенения, увеличение поверхности теплоотдачи ведет к повышению T_* за счет увеличения тепловых потерь. При очень малом объеме сосуда горючие смеси вообще не смогут самовоспламеняться, так как скорость теплоотдачи намного превысит скорость тепловыделения за счет реакции горения.

Отметим, в частности, что этот принцип положен в основу огнепреградителей. При этом пламя разбивается специальными сетками на мелкие ячейки, которые приводят к большим теплопотерям (например, противопожарная лампа Дэви, используемая в шахтах и на рудниках в XIX веке).

Анализ литературных данных показывает, что T_* для газов и жидкостей из класса углеводородов, спиртов и альдегидов лежит в пределах от 400 до 700 °С.

2.6. Температура самовоспламенения твердых тел

Для большинства твердых тел температура самовоспламенения T_* ниже, чем у жидкостей и газов. Для твердых тел, способных при нагревании плавиться и испаряться (фосфор, сера, стеарин, канифоль и т. д.) T_* зависит от тех же факторов, что и для жидкостей и газов. Некоторые твердые вещества при нагревании не плавятся, а разлагаются с выделением газообразных продуктов (торф, дерево, уголь, сено, солома, хлопок, целлюлоза). Для таких топлив величина T_* тем ниже, чем больше выделяется летучих продуктов при их нагревании. Эта зависимость приведена в табл. 2.7.

Величина T_* для твердых тел зависит также от степени их измельчения. Чем больше измельчено твердое вещество, тем ниже его температура самовоспламенения. Это показано в табл. 2.8 для серного колчедана.

Многие металлы, которые в компактном состоянии не горят, способны самовоспламенятся, и гореть в порошкообразном виде. В табл. 2.9 приведены значения T_* порошков некоторых металлов на открытом воздухе.

Таблица 2.7

Зависимость температуры самовоспламенения твердых углеводородов от их состава и количества летучих фракций

Топливо	Состав, %				Летучие фракции, %	T_*, °С
	C	H	O	N		
Древесина	50.8	6.2	42.0	1.0	86.0	250÷350
Торф	58.9	6.0	33.1	2.0	70.0	225÷280
Бурый уголь	71.7	5.4	21.6	1.3	46.7	250÷450
Каменный уголь	81.1	5.7	11.4	1.8	45.5	400÷500
Древесный уголь	91.0	2.0	7.0	-	11.0	350
Кокс	97.4	0.7	0.5	1.4	4.0	700

Таблица 2.8

Зависимость температуры самовоспламенения от диаметра частиц серного колчедана

D, мм	0.1-0.20	0.1-0.15	0.08-0.1	0.06-0.08
T_*, °C	406	401	400	340

Таблица 2.9

Температура самовоспламенения некоторых порошков

Металл	Zn	Fe	Mg	Ca	Al	Si
T_*, °C	450	500	550	600	800	900

Особый интерес представляют закономерности воспламенения для взрывчатых веществ, пиротехнических составов и твердых ракетных топлив.

В настоящее время в ряде лабораторий и исследовательских центров как в России, так и за рубежом, проводятся масштабные экспериментально-теоретические исследования процессов воспламенения и горения данных перспективных высокоэнергетических материалов.

2.7. Математическая теория теплового взрыва

Протекание экзотермической химической реакции (сопровождающаяся выделением теплоты) в любой изолированной (замкнутой) системе должно привести к взрыву.

Взрыв – это процесс чрезвычайно быстрого превращения вещества на основе химической или ядерной реакции, сопровождающийся выделением большого количества энергии, следствием чего является образование области больших давлений и температур [5].

2.7.1. Адиабатический тепловой взрыв

Рассмотрим предельный случай – адиабатическую (теплоизолированную) систему, в которой протекает экзотермическая химическая реакция. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением

$$u = \frac{dC}{dt} = z[C_1]^{n1}[C_2]^{n2}\exp\left(-\frac{E}{R_0T}\right) \tag{2.1}$$

где C, C_1, C_2 – концентрации продуктов реакции и реагентов;

z, E – предэкспонент и энергия активации;

T – абсолютная температура;

R_0 – универсальная газовая постоянная;

n_1, n_2 – порядок реакции по первому и второму реагентам.

Пусть q – тепловой эффект реакции на один моль продукта C, образующегося в ходе реакции. Поскольку система теплоизолирована и занимает постоянный объем, то скорость изменения температуры T в системе определяется уравнением

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = q\frac{dC}{dt} \tag{2.2}$$

где c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме;

ρ – плотность смеси.

Предположим, что $q \gg c_vT_0$ (начальной энергии системы). Тогда протекание экзотермической реакции в изолированной системе будет приводить к существенному повышению температуры даже при малом выгорании исходных компонентов смеси.

Уравнение (2.2) с учетом (2.1) можно представить в виде

$$\frac{dT}{dt} = \lambda\exp\left(-\frac{E}{R_0T}\right) \tag{2.3}$$

где $\lambda = z[C_1]^{n1}[C_2]^{n2}\frac{q}{\rho c_v}$.

Интегрируя уравнение (2.3) с учетом начального условия T (t = 0) = T_0, получим

$$\lambda t = \int_{T_0}^{T} \exp\left(\frac{E}{R_0T}\right) dT$$

или

$$\frac{t}{\beta} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \qquad (2.4)$$

где $\beta = \frac{R_0 T_0^2}{E\lambda} \exp\left(\frac{E}{R_0 T_0}\right) = \text{const.}$

Результаты расчетов по уравнению (2.4), приведенные на рис. 2.7, показывают, что с ростом времени t температура T плавно возрастает до момента времени t/β = 1, а затем рост температуры резко ускоряется. Это явление называется тепловым взрывом. Промежуток времени $t_в = \beta$ называется периодом индукции (временем задержки воспламенения) теплового взрыва в теплоизолированной системе с экзотермической реакцией:

$$\beta = t_B = \frac{R_0 T_0^2}{E\lambda} \exp\left(\frac{E}{R_0 T_0}\right) = \text{const.}$$

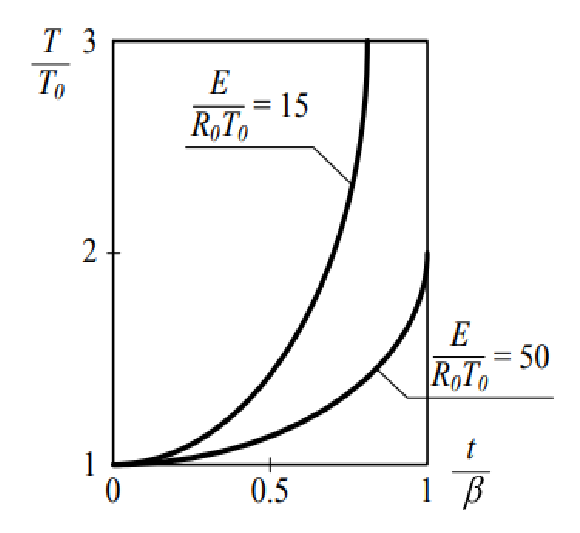


Рис. 2.7 Зависимость температуры адиабатической системы от времени для разных значений параметра $E/(R_0T_0)$

Из графиков, приведенных на рис. 2.7, следует, что с увеличением начальной температуры T_0 время задержки воспламенения (период индукции) $t_в$ снижается.

2.7.2. Тепловой взрыв в неадиабатических условиях

В реальных системах всегда происходят потери теплоты за счет теплопроводности через стенки, конвекции, излучения и т. д. При этом экзотермическая реакция будет либо ускоряться, приводя к взрыву, либо протекать с постоянной скоростью при постоянной температуре T = const, определяемой тепловым балансом системы. Так, в частности, протекают экзотермические реакции горения в газовых печах, котельных топках и других теплотехнических агрегатах.

При наличии тепловых потерь уравнение (2.2) примет вид

$$\rho C_V \frac{dT}{dt} = q\frac{dC}{dt} - \frac{S}{V}\alpha(T - T_c) \tag{2.5}$$

где V – объем реактора; S – площадь поверхности стенок реактора;

T_c – температура стенок реактора; α – коэффициент теплопередачи.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2.5) описывает скорость выделения тепла в системе за счет химической реакции. Второе слагаемое – скорость отвода тепла за счет теплопроводности стенок, которая линейно зависит от температуры реагирующей смеси. Скорость притока тепла растет по степенному закону с ростом начальной концентрации компонентов $[C_1]^{n1}, [C_2]^{n2}$ и экспоненциально растет с ростом температуры T в соответствии с законом Аррениуса.

Обозначим через $D = [C_1]^{n1}[C_2]^{n2}$. Графики зависимости скорости тепловыделения Q_+ и скорости теплопотерь Q_- от температуры T приведены на рис. 2.8 для трех значений D:

$$D_1 > D_{кр} > D_2.$$

Из анализа приведенных графиков, которые представляют собой диаграмму Семенова, следует, что при $D = D_1$, кривые Q_+, Q_- не имеют точек пересечения; при $D = D_{кр}$, кривые Q_+, Q_- имеют одну точку касания; при $D = D_2$, кривые Q_+, Q_- имеют две точки пересечения.

В первом случае ($D = D_1$) скорость тепловыделения всегда превышает скорость теплопотерь, и в системе обязательно произойдет тепловой взрыв, так как температура смеси будет неограниченно возрастать.

Второй случай ($D = D_{кр}$), когда имеет место касание кривых тепловыделения и теплопотерь, определяет максимальное значение концентрации реагентов (параметра D), при котором скорость тепловыделения равна скорости теплопотерь.

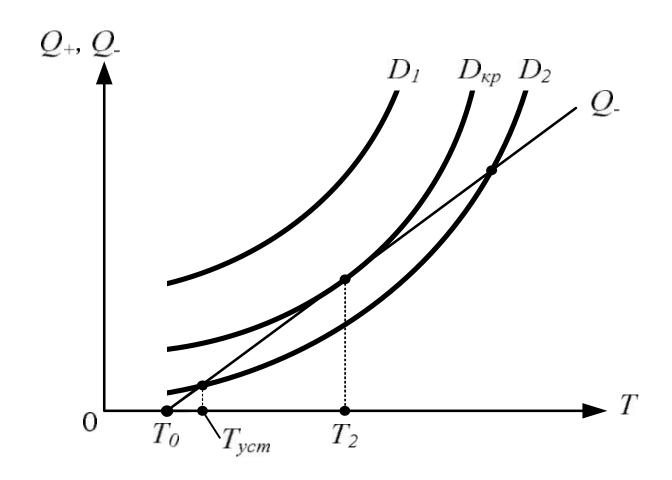


Рис. 2.8 Влияние температуры неадиабатической системы на скорость тепловыделения и скорость теплопотерь

Все остальные кривые Q_+ для более низких значений концентрации реагентов пересекают кривую Q_- дважды. Причем, устойчивому состоянию системы отвечает только нижняя точка с более низкой температурой $T_{уст}$.

Таким образом, если концентрация реагентов не превышает определенного критического для данной системы значения, то температура реагирующей смеси в реакторе будет постоянной $T = T_{уст} = const$, причем $T_{уст} > T_c$. При выполнении этого условия после некоторого переходного периода в химическом реакторе устанавливается стационарный режим, при котором скорость экзотермической реакции будет иметь постоянное значение $u = const$.

На рис. 2.9 приведены три режима работы реактора в виде зависимости температуры от времени T = f(t).

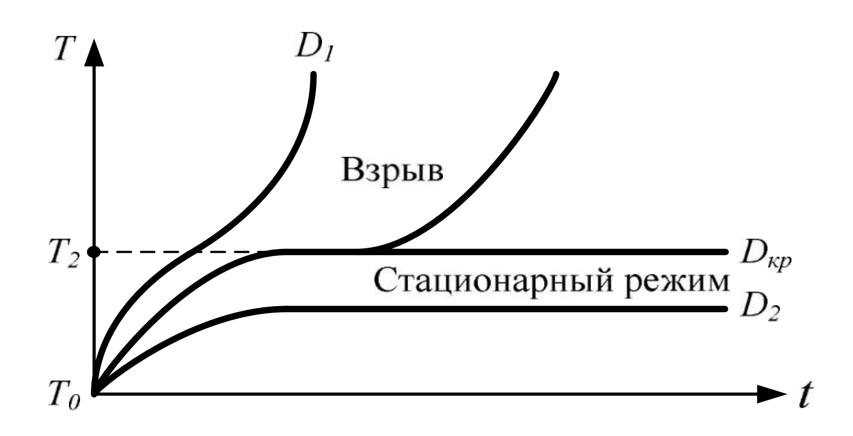


Рис. 2.9 Режимы работы реактора

Температура T_2 соответствует максимальной температуре в реакторе, при которой возможно устойчивое протекание химической реакции (при заданных значениях C_1, C_2, T_c). Можно показать, что величина T_2 определяется формулой

$$T_2 = T_0\left(1 + \frac{R_0 T_0}{E}\right)$$

Температура T_2 связана с параметрами реактора следующим соотношением:

$$\frac{E}{R_0 T_2} = \ln\left(\frac{EqVz[C_1]^{n1}[C_2]^{n2}}{\alpha S R_0 T_0^2}\right)$$

Это уравнение позволяет определить взрывобезопасность каждого конкретного реактора. Обозначим

$$Z_1 = \frac{E}{R_0 T_2}$$

$$Z_2 = \ln\left(\frac{EqVz[C_1]^{n1}[C_2]^{n2}}{\alpha S R_0 T_0^2}\right)$$

Если $Z_2 \ll Z_1$, то реактор взрывобезопасен, если $Z_2 \approx Z_1$,, то ситуация является критической, то есть можно ожидать взрыва; при $Z_2 > Z_1$ в реакторе обязательно произойдет тепловой взрыв.

Для расчета давления в реакторе по известной скорости роста температуры dT/dt используется уравнение состояния (уравнение Менделеева-Клапейрона)

$$p = \rho RT,$$

где p, ρ, T, R – давление, плотность, абсолютная температура и газовая постоянная продуктов сгорания в реакторе. Газовая постоянная продуктов сгорания R рассчитывается по формуле

$$R = c_p - c_v$$

где c_p, c_v – удельные теплоемкости продуктов сгорания при постоянном давлении и постоянном объеме, соответственно.

3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Пламя возникает в результате сложного взаимодействия химических и физических процессов.

Пламя – определенный объем газового пространства, в котором протекают все физико-химические процессы горения. Возникновение пламени характерно для гомогенного горения.

Распространение пламени встречается двух видов: детонационная волна и волна горения.

Детонационная волна – один из видов ударной волны, распространение которой сопровождается тепловыделением благодаря реакциям во фронте волны. Эта волна поджигает следующую порцию газа. Главный признак детонационной волны - огромная разница давлений перед фронтом и позади его. Скорость детонационной волны выше скорости звука (в твердых взрывчатых смесях она может достигать 7–10 км/с) и процесс протекает как взрыв. Большое давление перед фронтом сильно сжимает газовую смесь и образует высоконагретые продукты, которые самовоспламеняются.

Волна горения распространяется посредством диффузии активных частиц в соседние зоны и теплопередачи к соседним слоям газа. Скорость перемещения фронта пламени значительно ниже скорости звука и при этом отсутствует большая разница давлений. [2]

Скорость распространения пламени при горении твердых, жидких и газообразных веществ представляет практический интерес в плане предупреждения пожаров и взрывов. Рассмотрим скорость распространения пламени в смесях горючих газов и паров с воздухом. Зная эту скорость, можно определить безопасные скорости газовоздушного потока в трубопроводе, шахте, вентиляционной установке и других взрывоопасных системах.

3.1. Скорость распространения пламени

Важной характеристикой горючей смеси является нормальная скорость распространения пламени.

Нормальная скорость распространения пламени – скорость перемещения фронта пламени относительно несгоревшего газа в направлении перпендикулярном к его поверхности. Размерность скорости распространения пламени выражается в [м/с].

Форма фронта пламени, возникшего от небольшого источника зажигания в неподвижной однородной среде – сферическая. Однако, в ряде случаев, например, при горении в трубах может быть плоской. Наблюдаемая в реальных условиях скорость распространения пламени относительно неподвижных предметов (стенки трубы, сосуда), называется видимой скоростью. [3]

В зависимости от направления и величины линейной скорости ν потока газовой смеси фронт пламени может быть неподвижным (стационарным) или движущимся. Стационарное пламя возникает в случаях, когда горючая смесь движется навстречу фронту пламени с такой же скоростью, т. е. $\nu = \upsilon_в$. Примером стационарного пламени являются пламя факельных горелок в промышленных печах, лабораторных горелок Бунзена, Теклю и др. (рис. 3.1).

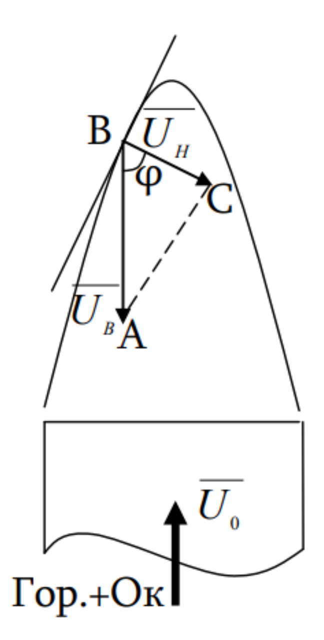


Рис. 3.1 Схема распространения пламени в горелке Бунзена

В них видимая скорость пламени равна скорости горючей смеси:

$$\nu_0 = \upsilon_в = \frac{V_0}{S} \qquad (3.1)$$

где ν_0 – скорость горючей смеси, м/с;

V_0 – расход смеси, $м^3/с$;

S – площадь поперечного сечения газового потока, $м^2$.

Аналогично для фронта пламени можно записать:

$$\upsilon_н = \frac{V_0}{F} \qquad (3.2)$$

где F – площадь всей поверхности пламени, $м^2$.

Подставив в выражение (3.2) значение V_0 из (3.1), получаем

$$\upsilon_н = \upsilon_в \cdot \frac{S}{F} \qquad (3.3)$$

т. е. нормальная скорость пламени во столько раз меньше видимой, сколько площадь поперечного сечения трубы меньше поверхности пламени.

Векторы нормальной и видимой скоростей пламени в горелке Бунзена составляют угол φ, поэтому для скалярных величин из прямоугольного треугольника ABC следует:

$$\upsilon_н = \upsilon_в \cdot \cos\varphi \qquad (3.4)$$

Эта закономерность называется законом косинуса. Ее установил российский физик-метеоролог В. А. Михельсон.

Важной особенностью фронта пламени является нормальная скорость его распространения, которая представляет собой объемную скорость горения газовой смеси:

$$\upsilon_н = [м^3/(м^2 \cdot с)] = [м/с] \qquad (3.5)$$

т. е. показывает, сколько объемов смеси сгорает в единицу времени на единицу площади фронта пламени. Это позволяет для любого газа определить массовую скорость горения υ_m:

$$\upsilon_m = \upsilon_н \cdot \rho_0 \qquad (3.6)$$

где ρ_0 – плотность исходной горючей смеси, $кг/м^3$. [3]

На рис. 3.2 приведена схема вытяжной вентиляции в угольной шахте. Из штреков шахты 1 по трубопроводу 2 осуществляется удаление запыленной смеси воздуха и угольной пыли, а в ряде случаев – выделившегося в угольных пластах метана. При возникновении очага возгорания фронт пламени 3 будет распространяться в сторону штреков 1. Если скорость движения горючей смеси w будет меньше скорости распространения фронта пламени и относительно стенок трубки, то пламя распространится в шахту и приведет к взрыву. Поэтому для нормальной работы системы вентиляции необходимо соблюдение условия w > υ. Скорость удаления взрывоопасной смеси должна быть больше скорости распространения фронта пламени. Это позволит не допустить попадания пламени в штреки шахты.

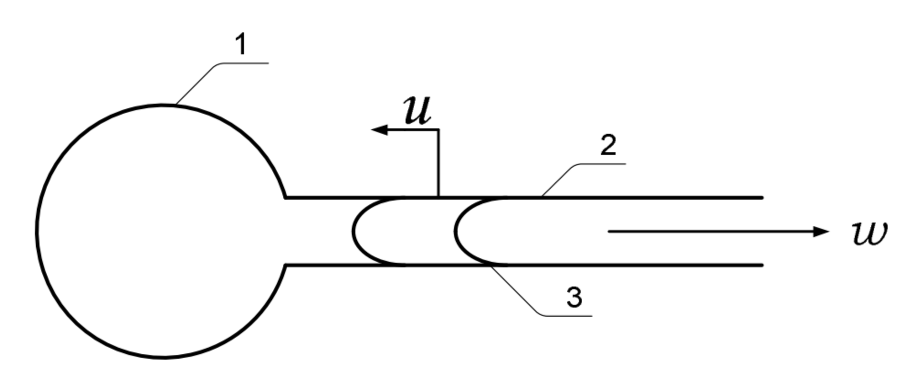


Рис. 3.2 Схема распространения пламени в шахте:
1 – шахта; 2 – трубопровод; 3 – фронт пламени

Воспламенение горючей смеси всегда начинается в одной точке и распространяется по всему объему, занимаемому горючей смесью. Рассмотрим одномерный случай – трубку, заполненную горючей смесью (рис. 3.3). Если смесь поджечь с одного конца трубки, то узкий фронт пламени будет распространяться вдоль трубки, отделяя продукты горения (позади фронта пламени) от свежей горючей смеси. Фронт пламени имеет вид колпачка или конуса, обращенного выпуклой частью в сторону движения пламени. Фронт пламени представляет собой тонкий газовый слой шириной $(10^{-4} - 10^{-6})$ м. В этом слое, который называется зоной горения, протекают химические реакции горения. Температура фронта пламени в зависимости от состава смеси составляет T = (1500–3000) K. Выделяющаяся теплота горения

расходуется на нагрев продуктов сгорания свежей горючей смеси и стенок трубки за счет процессов теплопроводности и излучения.

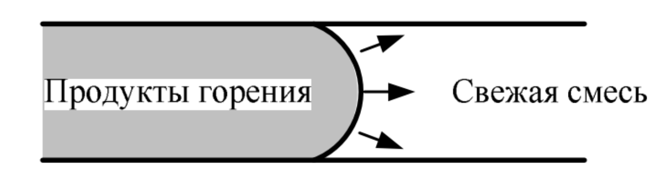


Рис. 3.3 Схема распространения фронта пламени в трубке

При движении фронта пламени в трубке в горючей смеси возникают волны сжатия, которые создают вихревые движения. Завихрения газов искривляют фронт пламени, не изменяя его толщины и характера протекающих в нем процессов.

На единице поверхности фронта пламени всегда сгорает одно и тоже количество вещества в единицу времени υ_m [$кг^{-1}\cdot м^{-2}$]. Величина υ_m является постоянной для каждой горючей смеси и называется массовой скоростью горения. Зная площадь фронта пламени S, можно рассчитать массу вещества M, сгораемого во всем фронте горения в единицу времени:

$$M = \upsilon_m \cdot S \tag{3.7}$$

Каждый элемент фронта пламени dS перемещается относительно свежей смеси всегда по направлению нормали к фронту пламени в данной точке (рис. 3.3), причем скорость этого перемещения:

$$\upsilon_n = \frac{\upsilon_m}{\rho} \tag{3.8}$$

где ρ – плотность свежей горючей смеси.

Величина υ_n называется нормальной скоростью распространения пламени и имеет размерность метры в секунду (м/с). Она является постоянной величиной процесса горения данной смеси и не зависит от гидродинамических условий, сопутствующих процессу горения. Нормальная скорость распространения пламени всегда меньше наблюдаемой скорости и, то есть скорости перемещения фронта горения относительно стенок трубки $\upsilon_n < \upsilon$. Если фронт пламени плоский и направлен перпендикулярно оси трубки, то в

этом случае наблюдаемая и нормальная скорость распространения пламени будут одинаковы $\upsilon_n = \upsilon$.

Площадь выпуклого фронта пламени $S_{вып}$ всегда больше площади плоского фронта $S_{пл}$, поэтому

$$\frac{\upsilon}{\upsilon_n} = \frac{S_{вып}}{S_{пл}} > 1 \qquad (3.9)$$

Нормальная скорость распространения пламени υ_n для каждой горючей смеси зависит от примеси инертных газов, температуры смеси, влажности и других факторов. В частности, предварительный подогрев горючего газа увеличивает скорость распространения пламени. Можно показать, что скорость распространения пламени υ_n пропорциональна квадрату абсолютной температуры смеси:

$$\upsilon_n = const \cdot T^2 \qquad (3.10)$$

На рис. 3.4 приведена зависимость скорости распространения пламени в горючей смеси «воздух – угарный газ» в зависимости от концентрации CO. Как следует из приведенных графиков, скорость распространения пламени возрастает с увеличением температуры смеси. Для каждого значения температуры скорость распространения пламени имеет максимум в области концентрации угарного газа CO, равной примерно 40 %.

На скорость распространения пламени влияет теплоемкость инертного газа. Чем больше теплоемкость инертного газа, тем больше он снижает температуру горения и тем сильнее уменьшает скорость распространения пламени. Так, если смесь метана с воздухом разбавить углекислым газом, то скорость распространения пламени может уменьшиться в 2–3 раза. На скорость распространения пламени в смесях оксида углерода с воздухом оказывает большое влияние влага, содержащаяся в смеси, наличие сажевых частиц и примеси инертных газов. [2]

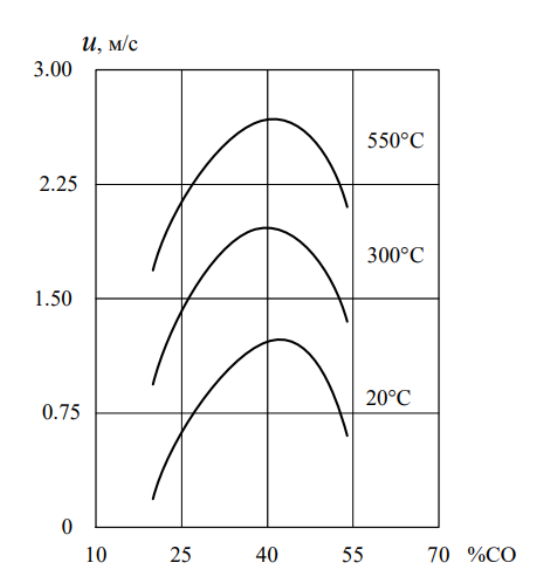


Рис. 3.4 Зависимость скорости распространения пламени
от концентрации угарного газа в смеси

3.2. Измерение нормальной скорости распространения пламени

Для измерения нормальной скорости распространения пламени в газовых смесях применяются три основных метода – метод газовой горелки, использование мыльного пузыря и метод измерения в прозрачной трубке.

3.2.1. Определение скорости распространения пламени в газовой горелке (метод Михельсона)

Пламя газовой горелки состоит из внутреннего и внешнего конусов. Внутренний конус резко выделяется сильным свечением и является основной частью пламени, где происходит процесс горения (рис. 3.5). Поверхность внутреннего конуса представляет собой неподвижный фронт пламени, в котором скорость движения газовой смеси (снизу вверх) уравновешивается скоростью распространения фронта пламени, движущегося сверху вниз.

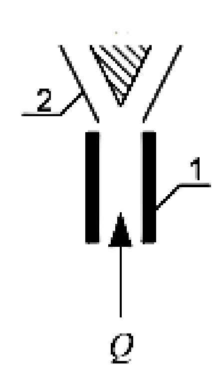


Рис. 3.5 Схема измерения нормальной скорости распространения пламени: 1 – газовая горелка; 2– фронт пламени

При этом фронт пламени будет неподвижен, если скорость движения смеси в горелке постоянна ω = const. При уменьшении ω размер пламени уменьшается и при некотором значении ω_{min} пламя может проскочить внутрь горелки. При увеличении скорости движения смеси пламя увеличивается в размерах и при некотором значении ω_{max} пламя отрывается от горелки и гаснет. Отрыв пламени происходит при скоростях смеси, превышающих нормальную скорость распространения пламени. Величина нормальной скорости распространения пламени равна отношению объемного расхода смеси Q (объема сгораемой смеси в единицу времени) к поверхности фронта пламени S:

$$\upsilon_n = \frac{Q}{S} = \frac{\pi \cdot R^2 \cdot \omega}{S} \qquad (3.11)$$

где R – радиус горелки, м;

Q – объемный расход смеси, м^3/с;

S – поверхность конуса пламени, м^2.

Для определения нормальной скорости распространения пламени по вышеприведенной формуле необходимо измерить объемный расход газа в горелке Q (например, газовым счетчиком) и по фотографии пламени рассчитать поверхность конуса S. [2]

3.2.2. Метод определения скорости распространения пламени с использованием мыльного пузыря

Распространение пламени в сферическом сосуде при поджигании горючей смеси в центре сосуда происходит радиально без искажения образовавшегося сферического фронта пламени. Возникающие при этом радиальные потоки действуют симметрично, не искажая форму фронта пламени. Радиальный поток возникает вследствие разности температур (а, следовательно, и давлений) между горючей смесью и продуктами сгорания, находящимися внутри сферического фронта пламени. В результате, перед фронтом пламени в несгоревшей смеси возникает радиальный поток w, за счет которого наблюдаемая скорость распространения пламени будет значительно превышать нормальную скорость υ_n. Наблюдаемая скорость υ при этом будет равна

$$\upsilon=\upsilon_n+w \qquad (3.12)$$

Если же в качестве сферического сосуда использовать мыльный пузырь, который расширяется совместно с расширением газа, то в этом случае процесс горения будет протекать при постоянном давлении, что облегчает расчет нормальной скорости распространения пламени. Метод измерения скорости распространения пламени в мыльном пузыре состоит в следующем. Взрывчатая газовая смесь подается по тонкой стеклянной трубке, на конце которой выдувается мыльный пузырь (рис. 3.6, а). В центре мыльного пузыря расположены электроды с искровым промежутком. При воспламенении смеси искрой образуется сферическое пламя (рис. 3.6, б), которое постепенно распространяется на всю горючую смесь. При этом форма фронта пламени не искажается до конца горения смеси. Процесс горения газовой смеси в мыльном пузыре снимается скоростной видеокамерой через узкую щель, что позволяет определить наблюдаемую скорость распространения фронта пламени υ. Наблюдаемая скорость пламени u в пузыре определяется не только величиной нормальной скорости υ_n, но и скоростью движения самой газовой

смеси w вследствие ее расширения. Степень расширения смеси определяется отношением объема продуктов сгорания

$$V_2 = \frac{4\pi R_2^3}{3} \tag{3.13}$$

к начальному объему смеси

$$V_2 = \frac{4\pi R_1^3}{3}, \tag{3.14}$$

где R_1, R_2 – начальный и конечный радиусы мыльного пузыря.

При этом нормальная скорость распространения пламени рассчитывается по следующей формуле:

$$\upsilon_n = \upsilon \cdot \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3 \tag{3.15}$$

Таким образом, измеряя по видеозаписи процесса наблюдаемую скорость фронта пламени υ, начальный R_1 и конечный R_2 радиусы мыльного пузыря, можно по формуле (3.15) определить величину нормальной скорости распространения пламени υ_n.

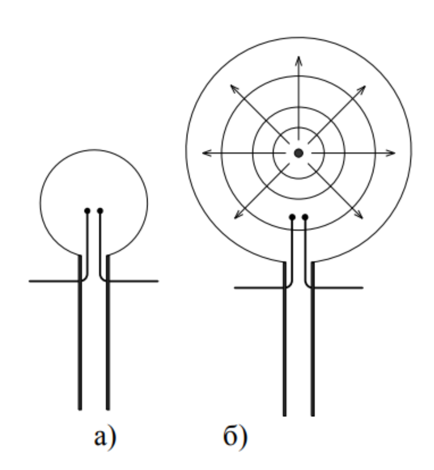


Рис. 3.6 Схема измерения скорости нормального распространения пламени с помощью мыльного пузыря: а – до воспламенения; б – после воспламенения

3.2.3. Метод определения скорости распространения пламени в трубке

Определение нормальной скорости распространения фронта пламени в прозрачной трубке возможно только на начальных этапах горения смеси, когда пламя распространяется равномерно. Этот процесс происходит на расстояниях порядка 0.5–1.0 м от входа в трубку. На больших расстояниях

скорость распространения фронта пламени может резко возрастать или уменьшаться. При равномерном распространении пламени форма его фронта и количество газа, сгорающего за единицу времени, постоянны, а, следовательно, постоянна и наблюдаемая скорость распространения фронта пламени υ. Определение скорости υ и площади поверхности фронта пламени S проводится с помощью скоростной видеосъемки процесса. Величина нормальной скорости распространения пламени υ_n рассчитывается по формуле

$$\upsilon_n = \upsilon \frac{\pi R^2}{S} \qquad (3.16)$$

где υ – наблюдаемая скорость распространения пламени;

R – радиус трубки;

S – площадь поверхности фронта пламени.

Для известного радиуса трубки R и измеренных величин υ и S по формуле (3.16) находят нормальную скорость распространения пламени υ_n.

Определение наблюдаемой скорости распространения пламени в трубке проводится в открытой с одного конца трубке, либо в закрытой с обоих концов трубке. Регистрация момента прохождения пламени в трубке производится либо методом перегорающих тонких проволочек, натянутых в разных сечениях трубки, либо непосредственно по видеосъемке процесса. [2]

3.3. Физика процесса распространения пламени

Скорость распространения пламени по поверхности твердого горючего материала определяется конвективным тепловыми потоками от факела пламени. Скорость распространения пламени зависит от следующих факторов:

1) вида материала - его физико-химических свойств: теплопроводности, теплоемкости, количества летучих веществ, критической температуры пиролиза и его теплового эффекта (так, например, при разложении 1 кг

древесины выделяется 800 г летучих веществ и образуется 200 г древесного угля);

2) влажности материала;

3) пространственной ориентации образца (скорость выгорания максимальна, когда направление движения пламени совпадает с направлением движения конвективных потоков);

4) начальной температуры горючего материала. [4]

Распространение пламени в газовой смеси происходит за счет передачи теплоты от слоя к слою. В основном теплота передается путем теплопроводности. Важным физическим процессом при распространении пламени является взаимная диффузия компонентов горючей смеси и продуктов сгорания.

Фронт пламени или зона химических реакций – это тонкая зона, в которой успевает протекать реакция горения. Расчеты показывают, что время пребывания вещества в ней очень мало (для метано-воздушной смеси $t = 10^{-3}$ с, для смеси кислорода и водорода $t = 10^{-7}$ с). Теплота химической реакции, протекающей на фронте пламени, распространяется путем теплопроводности как в сторону движения пламени, нагревая исходную смесь, так и в сторону продуктов сгорания. Схема распределения температур в зоне горения приведена на рис. 3.7.

Исходная смесь имеет температуру T_0. По мере приближения к ней фронта пламени она нагревается от T_0 до температуры самовоспламенения T_S. Размеры зоны прогрева зависят от теплопроводности смеси и скорости распространения пламени. Увеличение коэффициента теплопроводности расширяет зону прогрева, а увеличение скорости пламени – сокращает ее.

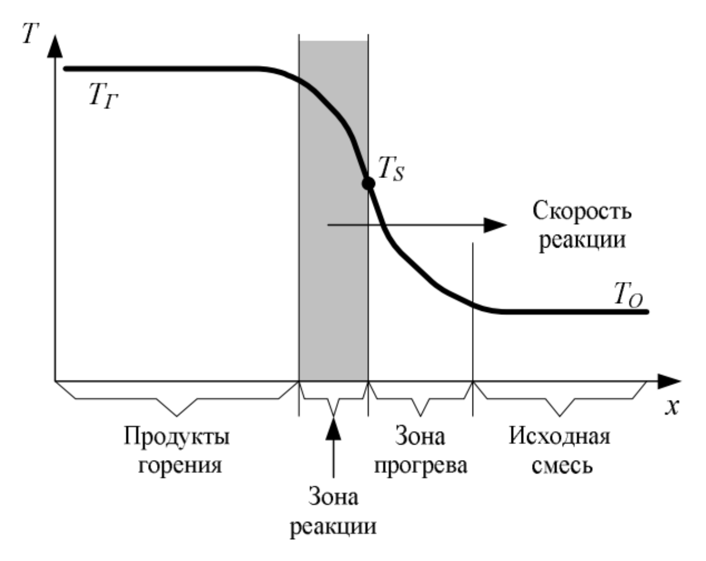


Рис. 3.7 Схема фронта пламени

В зоне реакции температура повышается от T_S до температуры горения $T_Г$. Кроме явления теплопередачи в зоне реакции протекают параллельно процессы диффузии. Диффузия вызвана различием парциальных давлений отдельных компонентов смеси в зоне реакции и в исходной смеси. Например, в зоне реакции парциальное давление горючего компонента и кислорода много ниже, чем в исходной смеси (за счет расходования этих компонентов в реакции горения). Это приводит к тому, что горючий компонент и кислород диффундируют в зону горения (рис. 3.8). [2]

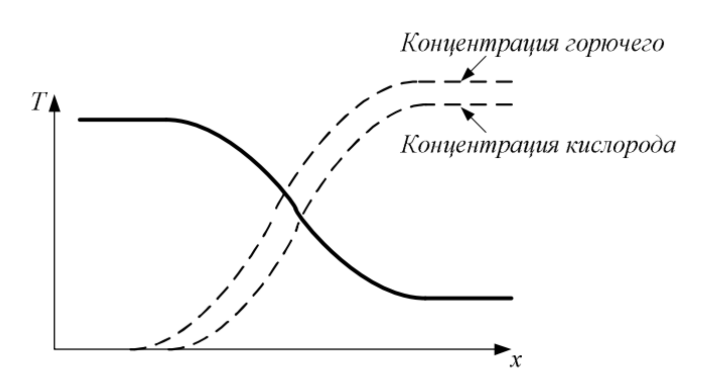


Рис. 3.8 Распределение температуры и концентрации компонентов по длине пламени

3.4. Влияние диаметра трубки на скорость распространения пламени

Взрывчатая смесь постоянного состава имеет разные скорости распространения пламени при ее горении в трубках разного диаметра. С увеличением диаметра скорость распространения пламени растет неравномерно. При увеличении диаметра трубки D до 10–15 см скорость

распространения пламени растет быстро. При дальнейшем увеличении диаметра она медленно увеличивается и при некотором предельном значении D_{max} скорость распространения пламени остается постоянной (рис. 3.9). При уменьшении диаметра трубки скорость распространения пламени уменьшается и при достижении некоторого значения D_{min} пламя в трубке не распространяется. Этот эффект можно объяснить увеличением тепловых потерь при уменьшении диаметра трубки.

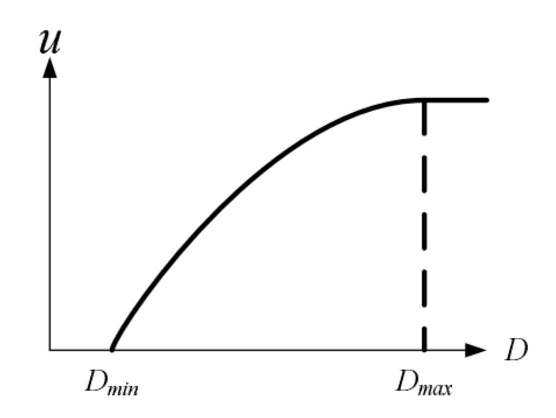


Рис. 3.9 Зависимость скорости распространения пламени от диаметра трубки

Теплота из зоны горения расходуется на нагрев смеси Q_1, нагрев продуктов сгорания Q_2 и стенок трубки Q_3. Теплота Q_1 возвращается в зону реакции и тем самым возмещает теплоотдачу на нагрев свежей смеси. К теплопотерям относятся только Q_2, Q_3 (рис. 3.10). Эти потери возрастают с уменьшением диаметра трубки за счет того, что увеличивается отношение поверхности теплоотдачи к объему газа, отдающего теплоту.

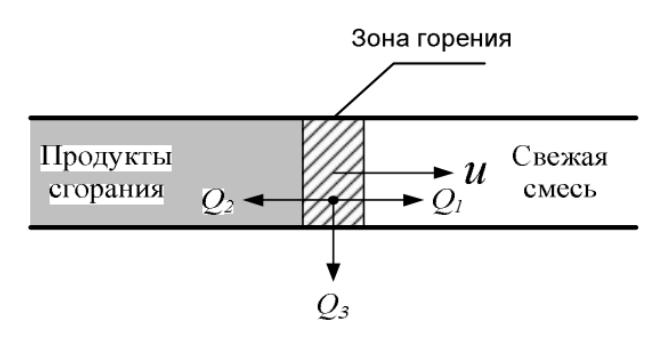


Рис. 3.10 Схема теплоотвода из зоны горения

Для цилиндрической трубки радиусом R и длинной L (рис. 3.11) отношение ее поверхности S к объему V равно:

$$\frac{S}{V} = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot L}{\pi \cdot R^2 \cdot L} = \frac{2}{R} = \frac{4}{D} \quad (3.17)$$

Для трубки диаметром D = 10 см отношение S /V = 0.4 см$^{-1}$, а для трубки диаметром D = 2 см отношение S /V = 2 см$^{-1}$. Отсюда видно, что с уменьшением диаметра трубки увеличивается отвод теплоты от единицы объема газа, находящегося в зонах прогрева и реакции, к стенкам трубки. Увеличение теплопотерь снижает температуру горения и скорости распространения пламени. Таким образом, для каждого значения диаметра трубки D при неизменном составе смеси устанавливается определенная температура горения $T_Г$ и скорость распространения пламени в зависимости от уровня тепловых потерь. Уменьшая диаметр трубки, можно достигнуть такой величины теплопотерь, при которой горение в смеси прекращается. Такой диаметр D_{min} называется критическим. [2]

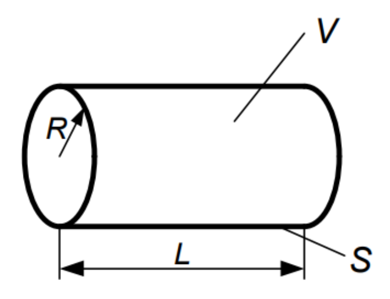


Рис. 3.11 Схема теплоотвода из цилиндрической трубки

На принципе гашения пламени в узких трубах основан целый ряд предохранительных устройств, предотвращающих распространение пламени – металлические сетки для медленногорящих смесей (лампа Дэви), огнепреградители в шахтах, засыпки гравийных порошков в системах слива нефтепродуктов и т. д.

При воспламенении в одной точке пламя с определенной скоростью будет распространяться по всему объему, занятому пылевоздушной смесью. Процесс горения происходит в тонком слое, который называется фронтом пламени (рис. 3.12). Пылевоздушная смесь перед фронтом пламени нагревается из зоны горения с температурой $T_г$ за счет передачи тепла из нее

путем теплопроводности и излучения. В зоне прогрева происходит нагревание пыли, ее разложение или испарение и медленное окисление. Скорость распространения фронта пламени в пылевоздушной смеси зависит от дисперсности частиц. Чем крупнее частицы пыли, тем меньше скорость нагрева смеси, так как удельная поверхность аэрозольной системы при этом невелика. Это ведет к уменьшению выделения газообразных (летучих) веществ и, соответственно, скорости горения.

Принято считать, что скорость горения пыли обратно пропорциональна квадрату размера частицы. Например, для угольной пыли с диаметром частиц более 100–175 мкм, пламя по смеси не распространяется. Таким образом, добавление крупных частиц в пыль может повысить ее взрывобезопасность.

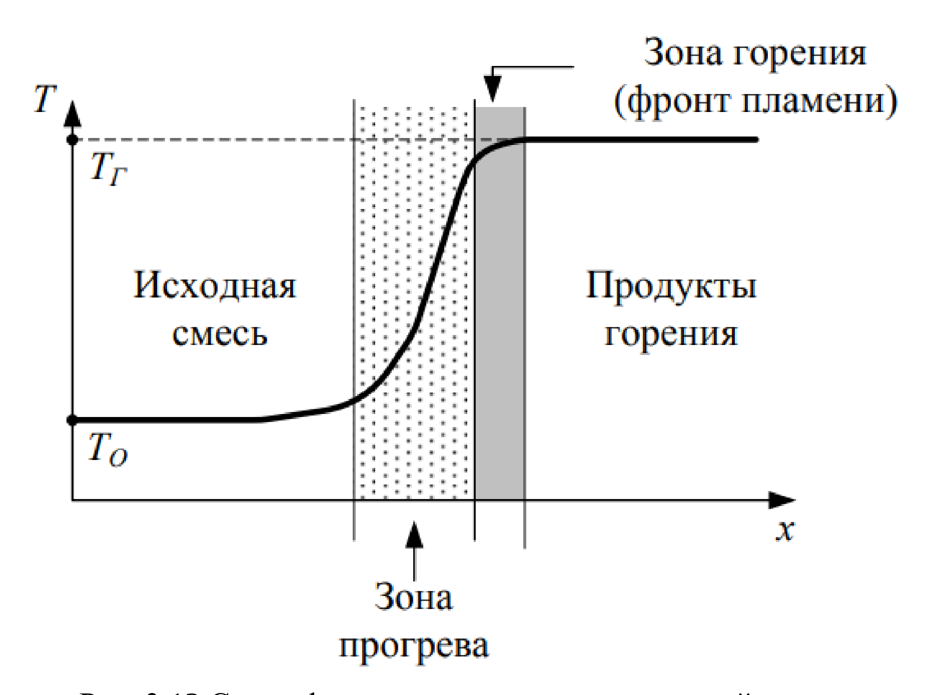


Рис. 3.12 Схема фронта пламени пылевоздушной смеси

Скорость распространения пламени зависит от концентрации пыли. Наибольшая скорость наблюдается, если состав пылевоздушной смеси превышает стехиометрический. На рис. 3.13 приведена зависимость скорости распространения пламени от концентрации торфяной пыли. Как видно из приведенного графика, скорость распространения пламени достигает значений $\upsilon = (16 \div 26)$ м/с при значениях массовой концентрации пыли C_m =

(1.2÷2.8) кг/м^3 (стехиометрическая концентрация C_m=0.2 кг/м^3). Для каменноугольной пыли максимальная скорость распространения пламени υ = (10÷15) м/с достигается при C_m = (0.5÷0.6) кг/м^3 (стехиометрическая концентрация C_m = 0.125 кг/м^3).

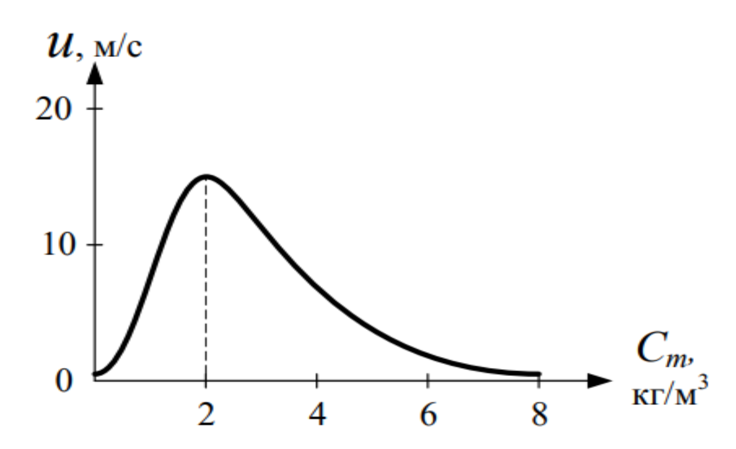


Рис. 3.13 Зависимость скорости распространения пламени от концентрации торфяной пыли

Скорость распространения пламени в пылевоздушном облаке зависит также от концентрации кислорода в воздухе (рис. 3.14). При нормальных условиях в воздухе содержится 21% кислорода. Скорость пламени резко снижается при уменьшении содержания кислорода, и при его содержании менее 16% пламя не распространяется и взрыва не происходит. [1]

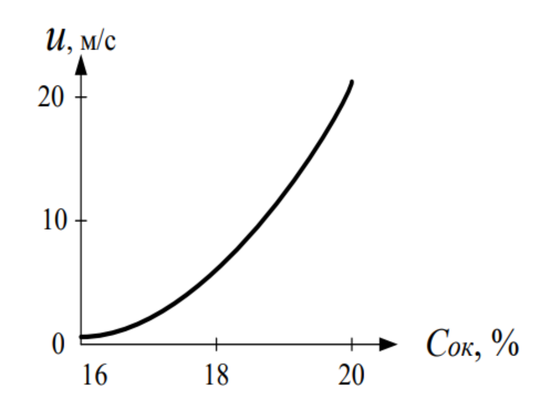


Рис. 3.14 Зависимость скорости распространения пламени от содержания окислителя (кислорода)

3.5. Детонация в газовых смесях

Горение можно классифицировать по следующим параметрам:

1. По условию смесеобразования горючих компонентов:

а) кинетическое;

б) диффузионное.

2. По интенсивности поступления горючих компонентов в зону химической реакции:

а) ламинарное;

б) турбулентное.

3. По агрегатному состоянию компонентов горючей смеси:

а) гомогенное;

б) гетерогенное.

4. По скорости распространения зоны химической реакции горения:

а) дефлаграционное;

б) детонационное.

Пространство, в котором сгорают пары или газы, называется пламенем.

После возникновения процесса горения источником дальнейшего развития является сама зона горения, в которой происходит интенсивное выделение тепла. Это тепло идет непосредственно для поддержания процесса горения. Таким образом, процесс горения можно представить как непрерывное последовательное воспламенение и сгорание все новых и новых порций горючей смеси. В зависимости от скорости и механизма распространения зоны химической реакции горения (пламени) по горючей смеси можно выделить два режима горения:

– дефлаграционное (медленное) распространение зоны химической реакции (скорость от 0,5 до 50 м/с);

– детонационное (взрывное), когда зона химической реакции горения распространяется со скоростью ударной волны (от нескольких сотен метров в секунду до нескольких километров в секунду).

В условиях пожара горение в основном протекает в дефлаграционном режиме. Детонационное горение встречается редко (взрывы паро-, газо-, пылевоздушных смесей).

В зависимости от скорости различают следующие формы взрывчатого превращения:

– быстрое (дефлаграционное) горение;

– обыкновенный взрыв;

– детонация.

При быстром сгорании процесс взрывчатого превращения протекает в массе взрывчатого вещества со скоростью порядка нескольких метров в секунду, а на сам процесс большое влияние оказывают внешние условия. Если горение происходит на открытом воздухе, оно не сопровождается звуковым эффектом или механической работой разрушения или перемещением. Если горение происходит в замкнутом или полузамкнутом объеме, то процесс идет более энергично и сопровождается резким звуком. Для быстрого горения характерно относительно быстрое, но плавное, нарастание давления газов (артиллерийский выстрел, газогенератор для вытеснения нефтяных пластов, пороховой газогенератор автомобильной подушки безопасности и т. д.).

При обыкновенном взрыве процесс превращения в массе взрывчатого вещества протекает со скоростями в несколько сотен метров в секунду. Обыкновенный взрыв характеризуется резким повышением давления в месте взрыва, ударом газов о преграду и разрушением (раскалыванием или дроблением) преграды, находящейся на небольшом расстоянии от места взрыва.

При детонации процесс превращения в массе взрывчатого вещества протекает с максимально возможной в данных условиях скоростью (обычно 5 ÷ 7 километров в секунду). Детонация характеризуется особенно резким скачком давления, сильным ударом газов о преграду и большим ее разрушением. Примеры детонации – все виды взрывов взрывчатых веществ,

вызванных детонатором (разрыв снаряда, мины, гранаты, подрывной шашки и т. д.). [1]

Гидродинамическая теория детонации была создана академиком Я. Б. Зельдовичем. Рассмотрим механизм возникновения детонации в полузакрытой трубке (рис. 3.15).

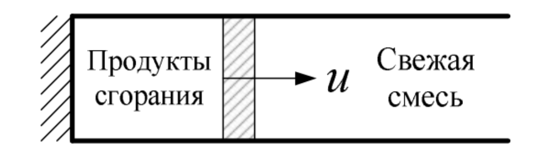


Рис. 3.15 Схема возникновения детонации

При воспламенении взрывчатой смеси у закрытого конца трубки сначала наблюдается равномерное распространение пламени со скоростью υ. Ускорение пламени возникает в результате горения смеси и расширения продуктов сгорания у закрытого конца трубки. Расширение газов вызывает сжатие свежей смеси и ее движение перед фронтом пламени. Скорость образующейся ударной волны в 4–9 раз больше нормальной скорости пламени.

3.5.1. Возникновение ударной волны

Сплошная среда – твердая, жидкая или газообразная среда способная передавать колебательное движение в виде звуковых волн. Всякое неравномерное, а значит и колебательное движение происходит под воздействием некоторых сил. В отсутствие сил тела бы двигались только равномерно и прямолинейно. Колебания среды вызываются силами упругости в ней.

Если сжать некоторый объем воздуха V_0 и затем дать ему возможность расширяться, то этот объем расширится до конечного объема $V_k > V_0$. Работа, затраченная на сжатие, перейдет в кинетическую энергию движения E. Эта энергия будет в свою очередь затрачена на сжатие окружающего слоя воздуха. Этот слой также будет расширяться и сжимать следующий слой. В результате

по воздуху побежит звуковая волна, то есть будет наблюдаться периодическое изменение плотности ρ и давления p (рис. 3.16).

Отметим, что скорость звуковой волны намного больше, чем скорость движения самого газа. Звуковая волна будет распространяться со скоростью звука c = const до полного затухания за счет диссипативных процессов (рис. 3.17).

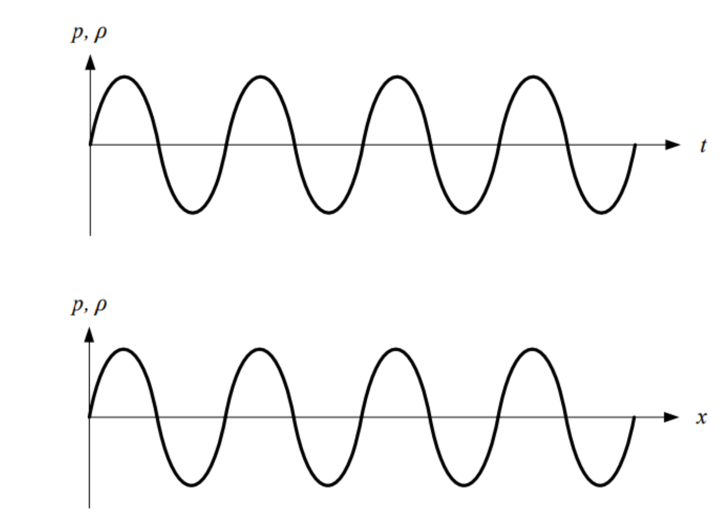


Рис. 3.16 Изменение давления и плотности в звуковой волне:
а – в заданной точке; б – в заданный момент времени

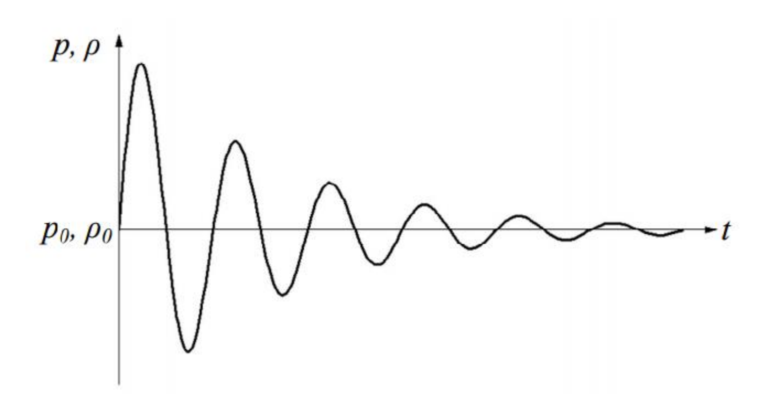


Рис. 3.17 Затухание звуковой волны
(p_0, ρ_0 – давление и плотность невозмущенного воздуха)

Для выяснения причины образование ударной волны рассмотрим одномерный случай – вдвигание поршня в цилиндр.

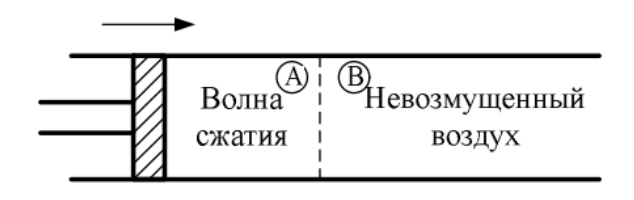


Рис. 3.18 Вдвигание поршня в цилиндр

При медленном движении поршня передняя граница сжатого воздуха побежит по несжатому газу со скоростью звука. В волне сжатия воздух адиабатически нагрет и движется со скоростью w в сторону движения поршня. В нагретом воздухе скорость звука больше, поэтому возмущение из волны сжатия нагонит ее передний фронт. Тем более, что скорость звука складывается со скоростью газа w. Следовательно, фронт сжатия «узнает» о том, что поршень движется ускоренно, сжимая газ.

Рассмотрим профиль волны сжатия, то есть распределение давления по длине цилиндра (рис. 3.19). Допустим, что на профиль p(x) накладывается небольшой выступ давления А (рис. 3.19, а). Этот выступ не будет оставаться на месте и как всякое сжатие газа, будет двигаться со скоростью звука. Отметим, что любую точку профиля p(x), например, точку В (рис. 3.19, б) можно рассматривать как небольшой выступ давления.

Таким образом, каждое сжатие газа распространяется по нему с местной скоростью звука, причем большее возмущение давления Δp_1 будет догонять меньшее возмущение Δp_2. Но при этом возникает абсурдная ситуация, когда в одной и той же точке цилиндра С могут быть одновременно несколько значений давления – два значения (рис. 3.19, в) или даже три значения (рис. 3.19, г). Но такая ситуация физически невозможна. Рассмотрим механизм, с помощью которого природа преодолевает это противоречие.

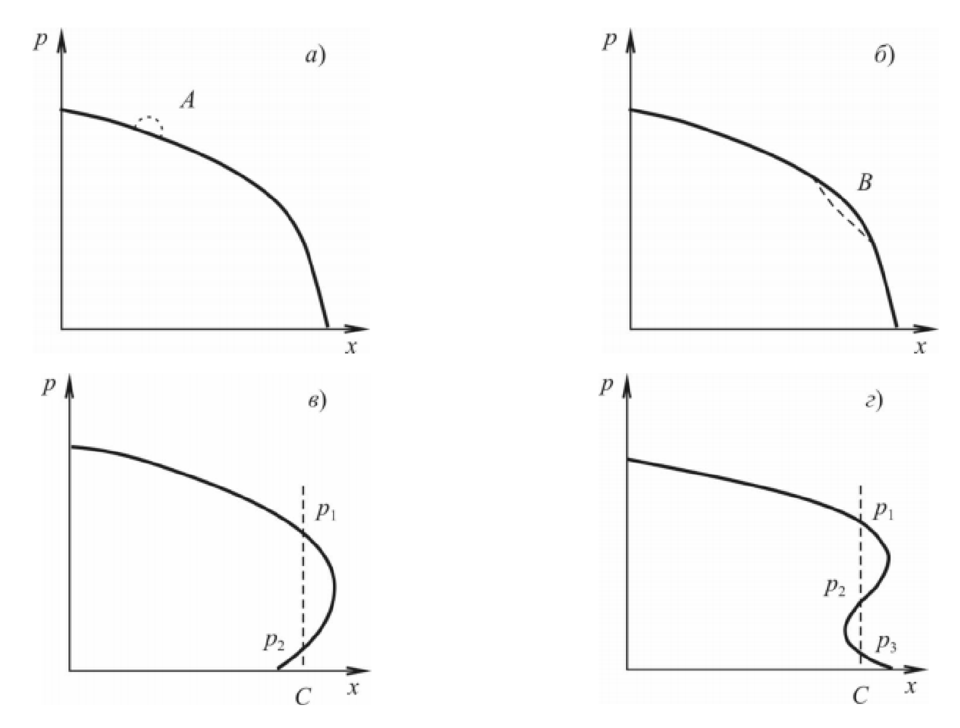


Рис. 3.19 Схема развития детонации

Прежде чем возникнет физически невозможное «перехлестывание», в некоторой точке профиля должен образоваться очень маленький вертикальный участок (рис. 3.20). В зависимости от закона движения поршня этот участок может образоваться как в передней точке волны сжатия (рис. 3.20, а), так и в промежуточной (рис. 3.20, б). Давление с левой стороны будет повышаться за счет сжатия поршня. Но как бы оно ни повышалось, вертикаль «а-б» (рис. 3.20) не наклонится вправо, иначе будет наблюдаться неправдоподобная ситуация. Следовательно, единственный выход состоит в образовании разрыва (скачка) давления.

Таким образом, в волне сжатия неминуемо должен наступить такой момент, когда движение не может больше оставаться непрерывным – в газе возникнет скачок «а-б» (рис. 3.20). Такой скачок называется ударной волной. Скорость образующейся ударной волны на порядок больше скорости движения газа.

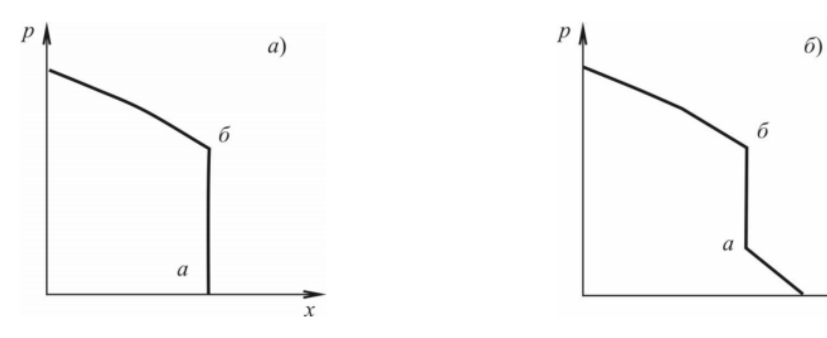


Рис. 3.20 Схема развития детонации в разные моменты времени

3.5.2 Возникновение детонации

Рассмотрим теперь физику образования детонационной волны на примере горения смеси «метан-кислород» в узкой трубке. При поджигании смеси слабой искрой пламя распространяется по трубке с постоянной скоростью $\upsilon \sim 10–20$ м/с. В случае поджигания смеси мощным источником – сильной искрой или взрывом заряда взрывчатого вещества – скорость распространения пламени может превышать 2 км/с.

Выше было показано, что процесс стационарного горения обусловлен процессами теплопроводности и диффузии компонентов, то есть относительно медленными молекулярными процессами. При этом нормальная скорость распространения пламени намного меньше скорости звука ($\upsilon_n << c$).

Скорость детонации превышает в сотни раз нормальную скорость распространения пламени ($D << \upsilon_n$), поэтому механизм детонации нельзя объяснить медленными процессами переноса – теплопроводностью и диффузией. Детонация – это газодинамическое явление, связанное с образованием и распространением ударной волны. В ударной волне, распространяющейся по горючей смеси со скоростью $D \sim 2$ км/с, наблюдается резкое повышение давления в 40–60 раз и температуры в 6–7 раз газа. При этом температура газа достигает $T \sim 2000$ °C. При таких высоких значениях температуры резко возрастает скорость протекания химической реакции горения в соответствии с законом Аррениуса.

Теплота, выделившаяся в ходе протекания экзотермической реакции Q, возмещает необратимую потерю энергии, происходящую при ударном сжатии

горючей смеси, еще не вступившей в реакцию. Таким образом, образовавшаяся детонационная волна поддерживает сама себя за счет реакции горения на ее фронте. Скорость распространения детонационной волны пропорциональна квадратному корню из теплового эффекта реакции и практически не зависит от начального давления газа:

$$D \sim \sqrt{Q}. \tag{3.18}$$

Детонация может возникать только при определенном составе смеси. Например, смесь «водород-кислород» детонирует в пределах содержания 27–35 % водорода, смесь «ацетилен-воздух» – в пределах содержания 6–15 % ацетилена. Явление детонации может возникать в двигателях внутреннего сгорания. Для предотвращения детонации в бензин вводятся антидетонационные присадки – тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$, пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$. [2]

4. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Баланс – (от фр. balance – буквально «весы») – количественное выражение сторон какого-либо процесса, которые должны уравновешивать друг друга. Другими словами, баланс – это равновесие, уравновешивание. Процессы горения на пожаре подчиняются фундаментальным законам природы, в частности, законам сохранения массы и энергии. [3]

Для оценки вероятности возникновения пожара и его последствий для конкретных объектов (нефте- или газопровод, заводской цех, складское помещение, жилая квартира, коттедж и т. д.) необходимо уметь рассчитывать материальный баланс процессов горения различных горючих веществ. Горение веществ при пожаре происходит почти всегда в среде воздуха. Только в специально приготовленных смесях (ракетное топливо, термитный состав, взрывчатое вещество) или при газовой сварке металлов горение происходит за счет кислорода, выделяемого окислителем, или за счет газообразного кислорода. Поэтому рассмотрим методы расчета материального баланса при горении топлив в среде воздуха. Расчет сводится к решению следующих задач.

1. Определение количества воздуха, необходимого для горения.
2. Определение количества и состава продуктов сгорания. [2]

4.1. Состав атмосферного воздуха

Поскольку воздух является одним из основных компонентов горючей смеси, приведем данные по его характеристикам. Состав атмосферного воздуха достаточно сложен. Кроме основных компонентов – кислорода O_2 и азота N_2, в нем содержатся инертные газы (аргон, неон, гелий, криптон, ксенон), озон O_3, углекислый газ CO_2, пары воды H_2O и частицы аэрозолей (пыль). Однако объем второстепенных компонентов в сухом очищенном воздухе не превышает 1 %. Поэтому будем считать, что воздух состоит из двух компонентов – кислорода и азота. Характеристики этих газов при нормальных физических условиях приведены в табл. 4.1 [1]

Таблица 4.1

Характеристики воздуха при нормальных физических условиях

Газ	Состав		M	ρ, кг/м^3	R, Дж/(кг·К)	V_M, м^3/кмоль
	масс. %	объем. %				
Кислород	23%	21%	32.00	1.429	259.7	22.393
Азот	77%	79%	28.013	1.251	296.65	22.395
Воздух	-	-	28.96	1.293	281.53	22.398

Под нормальными физическими условиями понимаются следующие значения температуры и давления: T=0 °C (273 K); p=760 мм ртутного столба (мм Hg) или 101.3 кПа. В табл. 4.1 приняты следующие обозначения: M – относительная молекулярная масса, ρ – плотность газовой фазы, кг/м^3, R – удельная газовая постоянная Дж/(кг·К), V_M – молярный объем (объем килограмм–моля) газа при нормальных физических условиях, м^3/кмоль.

Как следует из табл. 4.1, в 1 м^3 воздуха содержится 0.21 м^3 кислорода, следовательно, на 1 м^3 кислорода приходится $V_в$=1/0.21=4.762 м^3 воздуха. Соответственно, на 1 кг кислорода приходится $m_в$=1/0.23=4.348 кг воздуха. Если процесс горения происходит с участием воздуха, параметры которого отличаются от нормальных (T ≠ 0 °C и p ≠ 760 мм Hg), то плотность воздуха рассчитывается с помощью уравнения состояния (уравнения Менделеева–Клапейрона):

$$p = \rho RT \qquad (4.1)$$

где T – абсолютная температура.

Уравнение состояния (4.1) для нормальных условий записывается в виде

$$p_н = \rho_н R_н T_н, \qquad (4.2)$$

где $p_н$, $\rho_н$, $R_н$, $T_н$ – значения соответствующих параметров при нормальных физических условиях.

В предположении $R = R_н = const$, разделив (4.1) на (4.2), можно получить формулы для расчета плотности воздуха при произвольных значениях p, T.

Если давление выражено в кПа:

$$\rho = \frac{\rho_н \cdot T_H}{p_н} \cdot \frac{p}{T} = \frac{1.293 \cdot 273}{101.3} \cdot \frac{p}{T} = 3.485 \cdot \frac{p}{T} \quad (4.3)$$

Если давление выражено в миллиметрах ртутного столба (мм Hg):

$$\rho = \frac{\rho_н \cdot T_H}{p_н} \cdot \frac{p}{T} = \frac{1.293 \cdot 273}{760} \cdot \frac{p}{T} = 0.464 \cdot \frac{p}{T} \quad (4.4)$$

Аналогично можно получить формулы для расчета молярного объема воздуха при произвольных значениях p, T.

Если давление выражено в кПа.

$$V_м = \frac{V_{M_н} p_н}{T_н} \cdot \frac{T}{p} = \frac{22.398 \cdot 101.3}{273} \cdot \frac{T}{p} = 8.311 \cdot \frac{T}{p} \quad (4.5)$$

Если давление выражено миллиметрах ртутного столба (мм Hg).

$$V_м = \frac{V_{M_н} p_н}{T_н} \cdot \frac{T}{p} = \frac{22.398 \cdot 760}{273} \cdot \frac{T}{p} = 62.353 \cdot \frac{T}{p} \quad (4.6)$$

Единицы давления связаны следующими соотношениями:

1 мм Hg = 133.3 Па 1 Па = 0.0075 мм Hg

Формулы, подобные (4.3)–(4.6), можно получить для любых газообразных компонентов горючей смеси и газообразных продуктов горения по известным физическим параметрам газов при нормальных физических условиях. [2]

4.2. Составление уравнения горения

При составлении материального баланса процессов горения различных топлив записываются уравнения реакций окисления либо для элементов, входящих в состав топлива, либо для конкретных химических соединений.

При этом количество атомов каждого вещества в левой и правой частях уравнений должно быть одинаково. В табл. 4.2 приведены уравнения процессов окисления некоторых топлив кислородом. Балансы элементарных реакций позволяют рассчитать массовые расходы кислорода и количество продуктов реакции, приходящиеся на единицу массы рассматриваемого элемента или вещества. Зная плотности газов, можно перейти от массовых единиц к объемным единицам.[2]

Таблица 4.2

Горение топлив в кислороде

Топливо	Химическая реакция горения
Углерод	$C+O_2=CO_2$ (полное сгорание) $2C+O_2=2CO$ (неполное сгорание
Водород	$2H_2+O_2=2H_2O$
Сульфид железа	$2FeS_2+5.5O_2=Fe_2O_3+4SO_2$
Этиловый спирт	$C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O$
Сероуглерод	$CS_2+3O_2=CO_2+2SO_2$
Оксид углерода	$CO+0.5O_2=CO_2$
Алюминий	$4Al+3O_2=2Al_2O_3$
Ацетилен	$C_2H_2+2.5O_2=2CO_2+H_2O$
Сера	$S+O_2=SO_2$
Метан	$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$
Ацетон	$CH_3COCH_3+4O_2=3CO_2+3H_2O$

4.3. Расчет количества воздуха, необходимого для горения

В процессе горения любых топлив участвует большое количество воздуха. Так, для полного сгорания 1 кг дров требуется (4–5) м^3 воздуха, 1 кг каменного угля – (8–9) м^3, 1 кг нефти – (10–12) м^3. При пожарах, где горение протекает с большим избытком воздуха, эти цифры увеличиваются в полтора-два раза. [2]

В табл. 4.3 приведены значения теоретического (минимально необходимого) количества воздуха, для полного сжигания некоторых горючих веществ. Приведенные в табл. 4.3 значения, являются осредненными, так как химический состав древесины, торфа, нефти и угля может существенно различаться.

Таблица 4.3

Количество воздуха, необходимое для полного сгорания 1 кг горючего

Горючее	Масса воздуха, кг	Объем воздуха, м^3
Сухое дерево	5.9	4.6
Торф	7.5	5.8
Антрацит	11.6	9.0
Нефть	14.0	10.8
Метан	12.3	9.5
Ацетилен	15.4	11.9

Расчет объема воздуха, необходимого для горения предполагает вычисление:

1. Теоретического объема воздуха $V_в^{теор}$.
2. Практического объема воздуха $V_в^{пр}$, затраченного на горение (с учетом коэффициента избытка воздуха).

Стехиометрическое количество воздуха в уравнении реакции горения предполагает, что при данном соотношении компонентов, участвующих в реакции горения, воздух расходуется полностью, Объем воздуха в данном случае называется теоретическим. [3]

Горение может происходить не только при стехиометрическом соотношении компонентов, но и при значительном отклонении от него. Как правило, в условиях пожара на сгорание вещества воздуха затрачивается больше, чем определяется теоретическим расчетом. Избыточный воздух $\Delta V_в$ в реакции горения не расходуется и удаляется и зоны реакции вместе с продуктами горения. Таким образом практический объем воздуха равен

$$V_в^{пр} = V_в^{теор} + \Delta V_в \qquad (4.7)$$

И, следовательно, избыток воздуха равен

$$\Delta V_в = V_в^{пр} - V_в^{теор} \qquad (4.8)$$

Обычно в расчетах избыток воздуха при горении учитывается с помощью коэффициента избытка воздуха α. Коэффициент избытка воздуха показывает, во сколько раз в зону горения поступило воздуха больше, чем это теоретически необходимо для полного сгорания вещества.

$$\alpha = \frac{V_в^{пр}}{V_в^{теор}} \quad (4.9)$$

Величина α является важной характеристикой машин и агрегатов, в которых осуществляется организованное горение.

Для горючих смесей стехиометрического состава (т. е. состава, соответствующего уравнению реакции горения) коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1$, при этом реальный расход воздуха равен теоретическому. В этом случае обеспечивается оптимальный режим горения. Однако добиться полной однородности смеси чрезвычайно трудно. Существующие для этой цели технические средства не позволяют в полной мере обеспечить стехиометрическое соотношение компонентов при реакции горения и создать однородную смесь. Регулирование значения коэффициента избытка воздуха дает возможность максимально приблизиться к оптимальным условиям сжигания.

Почти всегда α больше единицы и находится в интервале 1,02–1,3 в зависимости от характера сжигаемого вещества. Именно этим обусловлено название коэффициента α – коэффициент избытка воздуха. В действительности для кинетического горения его значения могут быть как больше, так и меньше 1.

При $\alpha > 1$ горючую смесь называют бедной по горючему компоненту, а при $\alpha < 1$ – богатой к горючему компоненту. В технике эти понятия имеют большое значение для правильного управления организованным горением (двигатели внутреннего сгорания, теплогенерирующие агрегаты и т. д.).

Сгорание богатых смесей, как правило, приводит к перерасходу горючего и возникновению экологических загрязнений атмосферы. Бедные смеси не обеспечивают оптимальных режимов горения машин и приводят к снижению их КПД. [3]

Для расчета горения конкретного топлива проводят расчет материального баланса процесса горения. Порядок расчета зависит от вида топлива. Рассмотрим основные методы расчета.

4.3.1. Горючее вещество – индивидуальное химическое соединение

Если горючее вещество представляет собой определенный химический элемент или соединение, то для него можно записать уравнение химической реакции горения. В этом случае, независимо от агрегатного состояния вещества (твердое, жидкое или газообразное), необходимое для полного сгорания количество воздуха определяется непосредственно по уравнению реакции горения. [2]

Для проведения расчетов необходимо знать относительные молекулярные массы основных веществ, участвующих в горении. В табл. 4.4 приведены значения М для основных компонентов органических и углеводородных топлив. Отметим, что азот воздуха не участвует в горении и является инертным веществом, так же, как и входящие в состав воздуха инертные газы.

Таблица 4.4

Относительные молекулярные массы веществ

Вещество	O_2	C	H_2	S	Воздух	Fe	Al	N	Mg
M	32	12	2	32	29	56	27	14	24

Рассмотрим порядок расчета на примере бензола C_6H_6:

1. Запишем уравнение реакции горения:

$$C_6H_6 + 7.5O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$$

2. В это уравнение подставим значения относительных молекулярных масс входящих в него элементов:

$$6\cdot 12 + 6\cdot 1 + 7.5(2\cdot 16) = 6(1\cdot 12 + 2\cdot 16) + 3(1\cdot 2 + 1\cdot 16)$$

Поскольку молярная масса М (кг/кмоль) вещества численно совпадает с его относительной молекулярной массой, последнее соотношение можно записать в виде:

$$78 \text{ кг} + 240 \text{ кг} = 264 \text{ кг} + 54 \text{ кг}$$

Таким образом, для сжигания 78 кг бензола C_6H_6 необходимо 240 кг кислорода.

3. Определим массу кислорода $m_к$, необходимую для сжигания 1 кг бензола:

$$m_к = \frac{240}{78} = 3.08 \text{ кг}$$

4. По известной плотности кислорода при нормальных физических условиях ($\rho_н$=1.429 кг/м^3), взятой из табл. 4.1, определим объем кислорода $V_к$, необходимый для полного сгорания 1 кг бензола:

$$V_к = \frac{m_к}{\rho} = \frac{3.08}{1.429} = 2.155 \text{ м}^3$$

5. Поскольку горение происходит в среде воздуха, расчет объема воздуха проведем с учетом объемного содержания кислорода в воздухе (21 %):

$$V_в = 2.155 \cdot 4.762 = 10.262 \text{ м}^3$$

Таким образом, для полного сгорания 1 кг бензола при нормальных физических условиях необходимо 10.262 м^3 воздуха.

6. Проведем расчет объема воздуха при заданных условиях (например, при $T = +20\ °C\ (293\ К), p = 750$ мм Hg) с помощью формулы 4.6:

$$V_в = \frac{10.262 \cdot 760}{273} \cdot \frac{293}{750} = 11.16 \text{ м}^3$$

Таким образом, для полного сгорания 1 кг бензола при заданных условиях необходимый объем воздуха составляет $V_в = 11.16$ м^3.

4.3.2. Горючее вещество – смесь газов.

К этой группе веществ относятся технические горючие газы – природный, светильный, водяной, генераторный, колошниковый и другие. Все они могут содержать окись углерода CO, метан CH_4, водород H_2, сероводород H_2S и другие компоненты. Кроме того, они могут содержать азот N_2 и кислород O_2. Азот, как было отмечено ранее, является инертным веществом и не участвует в реакции горения. Содержащийся в газах кислород является окислителем, и при составлении уравнений баланса массы вычитается.

Исходными данными для расчета являются процентный состав газа (объем. %), температура T и давление p воздуха.

Порядок расчета необходимого количества воздуха рассмотрим на примере горения колошникового газа при $T = +15\ °C, p = 60$ мм Hg. Состав газа и плотности входящих в него компонентов при нормальных физических условиях приведены в табл. 4.5. [2]

Таблица 4.5

Состав колошникового газа

Газ	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	O_2
Содержание, объем. %	12	25	1	2	60	1
ρ, кг/м^3	1.977	1.250	0.717	0.090	1.251	1.429

1. Запишем уравнения реакций горения входящих в смесь газов.

Горение метана: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$

Горение водорода: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Горение угарного газа: $2CO + O_2 = 2CO_2$

Азот N_2 является инертным веществом, а углекислый газ CO_2 – продуктом полного горения, поэтому для них уравнения химических реакций не записываются.

2. Подставим в эти уравнения молекулярные массы входящих в них элементов.

Для горения метана: $16\ кг + 64\ кг = 44\ кг + 36\ кг$

Для горения водорода: $4\ кг + 32\ кг = 36\ кг$

Для горения угарного газа: $56\ кг + 32\ кг = 88\ кг$

3. Определим массу кислорода, необходимую для полного сгорания 1 кг каждого из компонентов смеси.

Для горения метана: $m_к = \frac{64}{16} = 4$ кг.

Для горения водорода: $m_к = \frac{32}{4} = 8$ кг.

Для горения угарного газа: $m_к = \frac{32}{56} = 0.57$ кг.

4. Определим объем кислорода, необходимый для полного сгорания 1 м^3 каждого из компонентов смеси по формуле:

$$V_к = m_к \frac{\rho_i}{\rho_к}$$

Где $\rho_к, \rho_i$ – плотность кислорода и i-го компонента газовой смеси.

Для горения метана:

$$V_{CH_4} = 4 \cdot \frac{0.717}{1.429} = 2 \text{ м}^3$$

Для горения водорода:

$$V_{H_2} = 8 \cdot \frac{0.090}{1.429} = 0.5 \text{ м}^3$$

Для горения угарного газа:

$$V_{CO} = 0.57 \cdot \frac{1.250}{1.429} = 0.5 \text{ м}^3$$

5. Определим общий объем кислорода, необходимый для полного сгорания 1 м^3 колошникового газа по формуле:

$$V_к = \frac{1}{100}\left(1 \cdot V_{CH} + 2 \cdot V_{H_2} + 25 \cdot V_{CO} - 1 \cdot V_{O_2}\right) \quad (4.10)$$

Кислород, содержащийся в составе смеси (объем. %), частично замещает кислород воздуха при горении, поэтому в уравнении берется со знаком «минус». Подставляя в (4.10) значения V_{CH}, V_{H_2}, V_{CO}, V_{O_2} получим:

$$V_к = \frac{1}{100}(1 \cdot 2 + 2 \cdot 0.5 + 25 \cdot 0.5 - 1 \cdot 1) = 0.145 \text{ м}^3$$

6. Определим требуемое количество воздуха при нормальных физических условиях (с учетом того, что на 1 м^3 кислорода приходится 4.762 м^3 воздуха):

$$V_в = 0.145 \cdot 4.762 = 0.69 \text{ м}^3$$

7. Проведем расчет объема воздуха при заданных условиях ($T = +15$ °C, $p = 760$ мм Hg):

$$V_в = \frac{0.69 \cdot (273 + 15)}{273} = 0.728 \text{ м}^3$$

Таким образом, для полного сгорания 1 м^3 колошникового газа в рассматриваемых условиях необходимо 0.728 м^3 воздуха. Определяемое таким образом количество воздуха называется теоретически необходимым.

Практически при горении на пожарах и в горелочных устройствах различного типа, реальный расход воздуха значительно больше. Отношение реального расхода воздуха к теоретически необходимому называется коэффициентом избытка воздуха. В печах, камерах сгорания и других технических устройствах коэффициент избытка воздуха α = 1.1–1.5, при пожарах эта величина может быть существенно больше и достигать значений $\alpha > 2$. [2]

4.3.3. Горючее вещество – смесь сложных химических соединений.

Многие горючие вещества являются сложными химическими соединениями или смесями, которые трудно или невозможно описать определенной химической формулой (например, черный порох, твердые ракетные топлива, древесина, торф, уголь, нефтепродукты и т. д.). Это, как правило, твердые или жидкие топлива. Элементарный состав таких топлив записывается в виде эквивалентной формулы или суммы содержания в них элементарных веществ (масс. %) – углерода, водорода, кислорода, серы, азота. [2]

Определение элементарного состава вещества производится лабораторным анализом. Если в состав топлива входит влага W (вода) и зола A (негорючие вещества), то элементарный состав записывается с учетом этих компонентов.

В качестве примера рассмотрим торф, содержание отдельных элементов в котором приведено в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Элементарный состав торфа

Вещество	C	H	O	S	N	A
Содержание, масс. %	56.4	5.56	24.0	0.06	3.06	10.92

Эквивалентная формула данного вещества записывается в следующем виде: $[56.4]_C + [5.56]_H + [24.0]_O + [0.06]_S + [3.06]_N + [10.92]_A = 100\%$

Рассмотрим порядок расчета необходимого количества воздуха на примере сгорания 5 кг торфа (табл. 4.5) при давлении p = 740 мм Hg и температуре T=20 °C.

1. Запишем уравнения реакций горения для горючих компонентов, входящих в состав торфа (углерод, водород, сера).

Горение углерода: $C + O_2 = CO_2$

Горение водорода: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Горение серы: $S + O_2 = SO_2$

2. Подставим в эти уравнения молекулярные массы входящих в них элементов.

Горение углерода: $12\text{ кг} + 32\text{ кг} = 44\text{ кг}$

Горение водорода: $4\text{ кг} + 32\text{ кг} = 36\text{ кг}$

Горение серы: $32\text{ кг} + 32\text{ кг} = 64\text{ кг}$

3. Определим массу кислорода, необходимую для полного сгорания 1 кг каждого из элементов.

Для горения углерода: $m_к = \frac{32}{12} = 2.67$ кг.

Для горения водорода: $m_к = \frac{32}{4} = 8$ кг.

Для горения серы: $m_к = \frac{32}{32} = 1$ кг.

4. Определим массу кислорода, необходимую для полного сгорания 1 кг торфа:

$$m_к = \frac{1}{100}(2.67 \cdot [56.4]_C + 8 \cdot [5.56]_H + 1 \cdot [0.06]_S - 1 \cdot [24.0]_O) = 1.71\text{ кг}$$

Кислород, содержащийся в торфе (24 масс. %), частично замещает кислород воздуха при горении, поэтому в уравнении берется со знаком «минус».

5. Определим требуемую массу воздуха (с учетом того, что на 1 кг кислорода приходится 4.348 кг воздуха):

$$m_в = 1.71 \cdot 4.348 = 7.435\text{ кг}$$

6. Определим требуемый объем воздуха при горении при нормальных физических условиях:

$$V_в = \frac{7.435}{1.293} = 5.75 \text{ м}^3$$

7. Проведем расчет объема воздуха при горении 1 кг торфа при заданных условиях (T=+20°C, p=760 мм Hg):

$$V_в = 5.75 \frac{760 \cdot (273 + 20)}{740 \cdot 273} = 6.34 \text{ м}^3$$

8. Найдем объем воздуха, необходимый для полного сгорания 5 кг торфа при заданных условиях:

$$V_в = 6.34 \cdot 5 = 31.7 \text{ м}^3$$

Таким образом, для полного сгорания 5 кг торфа при заданных условиях необходимо 31.7 $м^3$ воздуха.

4.4. Расчет количества и состава продуктов горения

Знание количества и состава продуктов горения необходимо для расчета важнейших характеристик процесса горения – температуры горения, температуры взрыва, давления при взрыве. Поскольку продукты сгорания находятся, как правило, в газообразном состоянии, их состав выражается либо в объемных процентах, либо в кубических метрах на 1 кг горючего вещества. В зависимости от состава горючего вещества выбирается порядок расчета. [2]

4.4.1. Горючее вещество – определенное химическое соединение.

Если горючее вещество (твердое, жидкое или газообразное) представляет собой определенный химический элемент или соединение, то для него можно записать уравнение химической реакции горения. В этом случае состав и содержание продуктов полного сгорания можно определить непосредственно по уравнению реакции горения. [2]

Рассмотрим порядок расчета на примере горения этилацетата CH_3–COO–C_2H_5 при нормальных условиях (T = 0°C, p = 760 мм Hg).

1. Запишем уравнение реакции горения:

$$CH_3 - COO - C_2H_5 + 5O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$$

2. В это уравнение подставим значения молекулярных масс входящих в него элементов:

$$88\ \text{кг} + 160\ \text{кг} = 176\ \text{кг} + 72\ \text{кг}$$

3. Определим массу продуктов сгорания, образующихся при полном сгорании 1 кг этилацетата:

$$m_{CO_2} = \frac{176}{88} = 2\ \text{кг} \qquad m_{H_2O} = \frac{72}{88} = 0.82\ \text{кг}$$

4. По известной плотности углекислого газа (ρ = 1.977 кг/м^3) и паров воды (ρ = 0.804 кг/м^3) при нормальных физических условиях, определим объем продуктов сгорания 1 кг этилацетата:

$$V_{CO_2} = \frac{2}{1.977} = 1.01\ \text{м}^3 \qquad V_{H_2O} = \frac{0.82}{0.804} = 1.02\ \text{м}^3$$

Таким образом, при полном сгорании 1 кг этилацетата при нормальных физических условиях образуется 1.01 м^3 углекислого газа и 1.02 м^3 паров воды. В ряде случаев необходимо определить состав сухих продуктов сгорания, то есть без учета паров воды. В состав сухих продуктов сгорания этилацетата входит только углекислый газ CO_2. [2]

4.4.2. Горючее вещество – смесь газов.

В состав технических газов входят метан, водород, оксид углерода, этан, бутан, пропан и другие газы. Количество и состав газообразных продуктов сгорания для смеси газов можно определить с помощью уравнений реакций горения входящих в смесь компонентов. Рассмотрим порядок расчета состава и количества газообразных продуктов полного сгорания на примере светильного газа, состав которого приведен в табл. 4.7. [2]

Таблица 4.7

Состав светильного газа

Вещество	CO_2	CO	CH_4	H_2
Содержание, объем. %	5	10	35	50

1. Запишем уравнения реакций горения входящих в смесь газов.

Горение метана: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$

Горение водорода: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Горение угарного газа: $2CO + O_2 = 2CO_2$

Углекислый газ является продуктом полного горения, поэтому для него уравнение реакции не записывается.

2. Подставим в эти уравнения молекулярные массы входящих в них элементов.

Для горения метана: $16\text{ кг} + 64\text{ кг} = 44\text{ кг} + 36\text{ кг}$

Для горения водорода: $4\text{ кг} + 32\text{ кг} = 36\text{ кг}$

Для горения угарного газа: $56\text{ кг} + 32\text{ кг} = 88\text{ кг}$

3. Определим массу продуктов сгорания 1 кг каждого из компонентов смеси.

Для горения метана:

$$m_{CO_2} = \frac{44}{16} = 2.75\text{ кг} \qquad m_{H_2O} = \frac{36}{16} = 2.25\text{ кг}$$

Для горения водорода:

$$m_{H_2O} = \frac{36}{4} = 9\text{ кг}$$

Для горения угарного газа:

$$m_{CO_2} = \frac{88}{56} = 1.57\text{ кг}$$

4. Определим объем продуктов сгорания 1 кг каждого из компонентов по известным значениям их плотности при нормальных физических условиях.

Для горения метана:

$$V_{CO_2} = \frac{2.75}{1.977} = 1.391 \text{ м}^3 \qquad V_{H_2O} = \frac{2.35}{0.804} = 2.798 \text{ м}^3$$

Для горения водорода:

$$V_{H_2O} = \frac{9}{0.804} = 11.19 \text{ м}^3$$

Для горения угарного газа:

$$V_{CO_2} = \frac{1.57}{1.977} = 0.794 \text{ м}^3$$

5. Определим объем продуктов сгорания 1 м^3 каждого из компонентов по известным значениям их плотности при нормальных физических условиях.

Для горения метана (ρ = 0.717 кг/м^3):

$$V_{CO_2} = 1.391 \cdot 0.717 = 1 \text{ м}^3 \qquad V_{H_2O} = 2.798 \cdot 0.717 = 2 \text{ м}^3$$

Для горения водорода (ρ = 0.09 кг/м^3):

$$V_{H_2O} = 11.19 \cdot 0.09 = 1 \text{ м}^3$$

Для горения угарного газа (ρ = 1.25 кг/м^3):

$$V_{CO_2} = 0.794 \cdot 1.25 = 1 \text{ м}^3$$

6. Суммируя полученные объемы продуктов сгорания при горении угарного газа, метана и водорода (с учетом их процентного содержания в смеси), можно определить общее количество продуктов сгорания:

$$V_{CO_2} = \frac{1}{100}(5 + 1 \cdot 10 + 1 \cdot 35) = 0.5 \text{ м}^3$$

$$V_{H_2O} = \frac{1}{100}(2 \cdot 35 + 1 \cdot 50) = 1.2 \text{ м}^3$$

Таким образом, суммарный объем продуктов сгорания:

$$V = V_{CO_2} + V_{H_2O} = 1.7 \text{ м}^3$$

включая 0.05 м^3 углекислого газа, содержащегося в исходной смеси.

Аналогичным способом можно рассчитать объем газообразных продуктов, образующихся при полном сгорании 1 м^3 любого конкретного газа. Для некоторых распространенных газов результаты расчетов приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Состав и объем газообразных продуктов, образующихся при полном сгорании 1 $м^3$ газов

Газ	Формула	CO_2, $м^3$	H_2O, $м^3$	SO_2, $м^3$
Водород	H_2	—	1	—
Оксид углерода	CO	—	—	—
Сероводород	H_2S	—	1	1
Метан	CH_4	1	2	—
Ацетилен	C_2H_2	2	1	—
Этилен	C_2H_4	2	2	—

С помощью табл. 4.8. можно определить как состав продуктов полного сгорания, так и их процентное содержание в любой горючей смеси, состоящей из приведенных в таблице газов.

4.4.3. Горючее вещество – смесь сложных химических соединений.

Если известен элементарный состав сложного вещества, то есть его эквивалентная формула, то состав и количество газообразных продуктов сгорания 1 кг вещества можно определить по уравнениям реакций горения основных горючих компонентов – водорода, углерода и серы. [2]

При этом записывается уравнение реакции горения, например, для углерода:

$$C + O_2 = CO_2$$

В уравнение подставляются молекулярные массы элементов:

$$12 \text{ кг} + 32 \text{ кг} = 44 \text{ кг}$$

Определяются масса и объем углекислого газа, образующегося при полном сгорании 1 кг углерода:

$$m_{CO_2} = \frac{44}{12} = 3.667 \text{ кг} \qquad V_{CO_2} = \frac{3.667}{1.997} = 1.85 \text{ м}^3$$

Аналогично определяются масса и объем газообразных продуктов полного сгорания водорода и серы. Если в составе топлива содержатся азот N_2, влага W и зола A, то они в процессе горения не участвуют. Эти компоненты переходят в газообразное состояние и смешиваются с остальными продуктами горения. При нормальных физических условиях 1 кг азота имеет объем

$$V_{N_2} = \frac{1}{1.251} = 0.799 \text{ м}^3$$

а 1 кг паров воды имеет объем

$$V_{H_2O} = \frac{1}{0.804} = 1.245 \text{ м}^3$$

5. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Тепловое воздействие – один из наиболее опасных факторов пожара, который вызывает основные разрушения, уничтожает материальные ценности, вызывает гибель людей, определяет обстановку на пожаре, создает огромные трудности при его ликвидации. Расчет тепловых явлений, сопровождающих горение, позволяет принять правильные и своевременные меры противопожарной защиты. [3]

Рассмотрим методы расчета теплового баланса процесса горения газообразных, жидких и твердых топлив. Расчет сводится к решению следующих задач:

1. Определение теплоты горения (теплотворной способности) топлива.
2. Определение теоретической температуры горения.

5.1. Теплота горения

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. При выделении теплоты реакция называется экзотермической, а при поглощении – эндотермической. Все реакции горения являются экзотермическими, а продукты горения относятся к экзотермическим соединениям. [2]

Выделяемая (или поглощаемая) при протекании химической реакции теплота называется теплотой реакции. В экзотермических реакциях она положительна, в эндотермических – отрицательна. Реакция горения всегда сопровождается выделением теплоты. Теплотой горения $Q_г$ (Дж/моль) называется количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества и превращении горючего вещества в продукты полного горения. Моль является основной единицей количества вещества в системе СИ. Один моль – это такое количество вещества, в котором находится столько же частиц (атомов, молекул и т.д.), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода–12. Масса количества вещества, равного 1 молю (молекулярная или

молярная масса) численно совпадает с относительной молекулярной массой данного вещества. [2]

Например, относительная молекулярная масса кислорода (O_2) равна 32, углекислого газа (CO_2) равна 44, а соответствующие молекулярные массы будут равны $M = 32\ г/моль$ и $M = 44\ г/моль$. Таким образом, в одном моле кислорода содержится 32 грамма этого вещества, а в одном моле CO_2 содержится 44 грамма углекислого газа.

В технических расчетах чаще используется не теплота горения $Q_г$, а теплотворная способность топлива Q (Дж/кг или Дж/м^3). Теплотворной способностью вещества называется количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 кг или 1 м^3 вещества. Для жидких и твердых веществ расчет проводится на 1 кг, а для газообразных – на 1 м^3. [2]

Знание теплоты горения и теплотворной способности топлива необходимо для расчета температуры горения или взрыва, давления при взрыве, скорости распространения пламени и других характеристик. Теплотворная способность топлива определяется либо экспериментальным, либо расчетным способами. При экспериментальном определении теплотворной способности заданная масса твердого или жидкого топлива сжигается в калориметрической бомбе, а в случае газообразного топлива – в газовом калориметре. С помощью этих приборов измеряется суммарная теплота Q_0, выделяющаяся при сгорании навески топлива массой m. Величина теплотворной способности $Q_г$ находится по формуле 5.1: [2]

$$Q_г = \frac{Q_0}{m} \qquad (5.1)$$

5.1.1. Связь между теплотой горения и теплотворной способностью топлива

Для установления связи между теплотой горения и теплотворной способностью вещества необходимо записать уравнение химической реакции горения.

Продуктом полного горения углерода является диоксид углерода:

$$C + O_2 = CO_2$$

Продуктом полного горения водорода является вода:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Продуктом полного горения серы является диоксид серы:

$$S + O_2 = SO_2$$

5.1.2. Горючее вещество – газ

В качестве примера проведем расчет теплотворной способности метана CH_4, для которого теплота горения равна $Q_г$ = 882.6 кДж/моль.

1. Определим молекулярную массу метана в соответствии с его химической формулой (CH_4):

$$M = 1 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 16 \text{ г/моль}$$

2. Определим теплотворную способность 1 кг метана:

$$Q = \frac{Q_г}{M} = \frac{882.6}{16} = 55.16 \frac{\text{кДж}}{\text{г}} = 55.16 \cdot 10^3 \text{кДж/кг}$$

3. Найдем объем 1 кг метана, зная его плотность ρ = 0.717 кг/$м^3$ при нормальных условиях:

$$V = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0.717} = 1.395 \text{ м}^3/\text{кг}$$

4. Определим теплотворную способность 1 $м^3$ метана:

$$Q = \frac{55.16 \cdot 10^3}{1.395} = 39.54 \cdot 10^3 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3} = 39.54 \text{ МДж/м}^3$$

Аналогично определяется теплотворная способность любых горючих газов. Для многих распространенных веществ значения теплоты горения и теплотворной способности были измерены с высокой точностью и приведены в соответствующей справочной литературе. Приведем таблицу значений теплотворной способности некоторых газообразных веществ (табл. 5.1). Величина Q в этой таблице приведена в мегаджоулях на кубический метр или в килокалориях на кубический метр (МДж/$м^3$, ккал/$м^3$), поскольку часто в качестве единицы теплоты используется 1 ккал = 4.1868 кДж. [2]

Таблица 5.1.

Теплотворная способность газообразных топлив

Вещество		Метан	Ацетилен	Этан	Пропан	Бутан
Q	МДж/м^3	39.54	57.78	69.33	98.18	126.57
	Ккал/м^3	9444	13800	16560	23450	30230

5.1.3. Горючее вещество – жидкость или твердое тело.

Для примера проведем расчет теплотворной способности этилового спирта C_2H_5OH, для которого теплота горения $Q_г$ = 1373.3 кДж/моль.

1. Определим молекулярную массу этилового спирта в соответствии с его химической формулой (C_2H_5OH):

$$M = 2 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 1 \cdot 16 + 1 \cdot 1 = 46 \text{ г/моль}$$

2. Определим теплотворную способность 1 кг этилового спирта:

$$Q = \frac{Q_г}{M} = \frac{1373.3}{46} = 29.85 \text{ кДж/г} = 29.85 \text{ МДж/кг}$$

Аналогично определяется теплотворная способность любых жидких и твердых горючих. В табл. 5.2 и 5.3 приведены значения теплотворной способности Q (МДж/кг и ккал/кг) для некоторых жидких и твердых веществ. [2]

Таблица 5.2.

Теплотворная способность жидких топлив

Вещество		Метиловый спирт	Этиловый спирт	Ацетон	Керосин	Мазут, нефть	Бензин
Q	МДж/кг	23.85	29.85	30.98	41.87	43.96	46.89
	Ккал/кг	5700	7130	7400	10000	10500	11200

Таблица 5.3.

Теплотворная способность твердых топлив

Вещество		Дерево свежее	Дерево сухое	Бурый уголь	Торф сухой	Антрацит, кокс	Парафин
Q	МДж/кг	6.28	14.65	16.75	27.63	31.40	46.05
	Ккал/кг	1500	3500	4000	6600	7500	11000

5.1.4. Формула Менделеева

Если теплотворная способность топлива неизвестна, то ее можно рассчитать с помощью эмпирической формулы, предложенной Д. И. Менделеевым. Для этого необходимо знать элементарный состав топлива (эквивалентную формулу топлива), то есть процентное содержание в нем следующих элементов:

1. кислорода (O);
2. водорода (H);
3. углерода (C);
4. серы (S);
5. золы (A);
6. воды (W).

В продуктах сгорания топлив всегда содержатся пары воды, образующиеся как из-за наличия влаги в топливе, так и при сгорании водорода. Отработанные продукты сгорания покидают промышленную установку при температуре выше температуры точки росы. Поэтому тепло, которое выделяется при конденсации водяных паров, не может быть полезно использовано и не должно учитываться при тепловых расчетах. Для расчета обычно применяется низшая теплотворная способность $Q_н$ топлива, которая учитывает тепловые потери с парами воды. Для твердых и жидких топлив величина $Q_н$ (МДж/кг) приближенно определяется по формуле Менделеева:

$$Q_н = 0.339[C] + 1.025[H] + 0.1085[S] - 0.1085[O] - 0.025[W] \qquad (5.2)$$

где в скобках указано процентное (масс. %) содержание соответствующих элементов в составе топлива.

В этой формуле учитывается теплота экзотермических реакций горения углерода, водорода и серы (со знаком «плюс»). Кислород, входящий в состав топлива, частично замещает кислород воздуха, поэтому соответствующий член в формуле (5.2) берется со знаком «минус». При испарении влаги теплота

расходуется, поэтому соответствующий член, содержащий W, берется также со знаком «минус».

Сравнение расчетных и опытных данных по теплотворной способности разных топлив (дерево, торф, уголь, нефть) показало, что расчет по формуле Менделеева (5.2) дает погрешность, не превышающую 10 %.

Низшая теплотворная способность $Q_н$ (МДж/м^3) сухих горючих газов с достаточной точностью может быть рассчитана как сумма произведений теплотворной способности отдельных компонентов и их процентного содержания в 1 м^3 газообразного топлива:

$$Q_н = 0.108[H_2] + 0.126[CO] + 0.358[CH_4] + 0.5[C_2H_2] + 0.234[H_2S] \quad (5.3)$$

где в скобках указано процентное (объем. %) содержание соответствующих газов в составе смеси.

В среднем теплотворная способность природного газа составляет примерно 53.6 МДж/м^3. В искусственно получаемых горючих газах содержание метана CH_4 незначительно. Основными горючими составляющими являются водород H_2 и оксид углерода CO. В коксовальном газе, например, содержание H_2 доходит до (55–60) %, а низшая теплотворная способность такого газа достигает 17.6 МДж/м^3. В генераторном газе содержание CO ~ 30 % и H_2 ~15 %, при этом низшая теплотворная способность генераторного газа $Q_н$ = (5.2–6.5) МДж/м^3. В доменном газе содержание CO и H_2 меньше; величина $Q_н$ = (4.0–4.2) МДж/м^3.

Рассмотрим примеры расчета теплотворной способности веществ по формуле Менделеева. [2]

Пример 1. Определим теплотворную способность угля, элементный состав которого приведен в табл. 5.4.

Таблица 5.4.

Элементный состав угля

Элемент	C	H	S	N	O	W	A
Содержание, масс. %	37.2	2.6	0.6	0.4	12	40	7.2

Подставим приведенные в табл. 5.4 данные в формулу Менделеева (5.2) (азот N и зола A в эту формулу не входят, поскольку являются инертными веществами и не участвуют в реакции горения):

$$Q_н = 0.339 \cdot 37.2 + 1.025 \cdot 2.6 + 0.1085 \cdot 0.6 -$$
$$-0.1085 \cdot 12 - 0.025 \cdot 40 = 13.04 \text{ МДж/кг}$$

Пример 2. Определим количество дров, необходимое для нагрева 50 литров воды от 10 °С до 100 °С, если на нагревание расходуется 5 % теплоты, выделяемой при горении, а теплоемкость воды c = 1 ккал/(кг·град) или 4.1868 кДж/(кг·град). Элементный состав дров приведен в табл. 5.5:

Таблица 5.5.

Элементный состав дров

Элемент	C	H	N	O	W
Содержание, масс. %	43	7	2	41	7

1. Определим количество теплоты, необходимое для нагрева m = 50 кг воды:

$$Q_1 = cm\Delta T = 4.186 \cdot 50 \cdot (100 - 10) = 18.84 \text{ МДж}$$

2. Найдем теплотворную способность дров по формуле Менделеева (5.2):

$$Q_н = 0.339 \cdot 43 + 1.025 \cdot 7 - 0.1085 \cdot 41 - 0.025 \cdot 7 = 17.12 \text{ МДж/кг}$$

3. Определим количество теплоты, расходуемое на нагрев воды, при сгорании 1 кг дров (с учетом того, что на нагрев воды расходуется 5% теплоты (α = 0.05), выделяемой при горении):

$$Q_2 = \alpha Q_н = 0.05 \cdot 17.12 = 0.86 \text{ МДж/кг}$$

4. Определим количество дров, необходимое для нагрева 50 литров воды от 10 °С до 100 °С:

$$M = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{18.84}{0.86} = 21.91 \text{ кг}$$

Таким образом, для нагрева воды требуется около 22 кг дров. [2]

5.2. Теоретическая температура горения

Теоретическая температура горения – это температура, при которой выделившаяся теплота горения смеси стехиометрического состава расходуется на нагрев и диссоциацию продуктов горения. Практически диссоциация продуктов горения начинается при температуре выше 2000 К. [3]

Калориметрическая температура горения – это температура, которая достигается при горении стехиометрической горючей смеси, с начальной температурой 273 К и при отсутствии потерь в окружающую среду.

Адиабатическая температура горения – это температура полного сгорания смесей любого состава (коэффициент избытка воздуха $\alpha > 1$) при отсутствии потерь в окружающую среду. [3]

Температура горения любого вещества не является постоянной величиной. Она зависит от условий горения (в замкнутом объеме или на открытом воздухе), от условий теплоотдачи, полноты сгорания топлива, коэффициента избытка воздуха и других факторов. [2]

Для сравнения температуры горения $T_г$ разных веществ расчет ведется при строго одинаковых следующих условиях:

1. Горючее и воздух вступают в реакцию горения при температуре T = 0°C.

2. Количество воздуха равно теоретически необходимому, то есть коэффициент избытка воздуха α = 1.

3. Горение происходит мгновенно до полного окисления (CO_2, H_2O, SO_2) без образования промежуточных продуктов неполного горения (например, угарного газа CO).

4. Вся выделенная теплота сообщается продуктам горения и расходуется исключительно на их нагревание.

Рассчитанная при этих условиях температура называется теоретической. Практически реализуемая температура горения T (при пожарах, при горении в печах, каминах, камерах сгорания и других технических устройствах) всегда

ниже теоретической $T_г$. Это связано с тем, что реальный процесс горения происходит с избытком воздуха, в условиях неполного сгорания. Кроме того, теплота горения частично расходуется на нагрев окружающей среды, а при температурах выше 1700°С – на диссоциацию продуктов горения. [2]

Например, при горении древесины, отличие $T_г$ от практически реализуемой температуры горения может достигать более 500°С (табл. 5.6).

Таблица 5.6.

Температура горения древесины

Древесина	Q, МДж/кг	$T_г$, °С	T, °С
Береза	13.25	1575	1069
Ель	13.45	1590	1080
Сосна	12.84	1605	1090

5.2.1. Расчет теоретической температуры горения

При определении теоретической температуры горения $T_г$ предполагается, что вся выделившаяся теплота сообщается продуктам сгорания. Температура, до которой нагреются продукты сгорания, зависит от количества сообщаемой им теплоты, состава и количества продуктов сгорания и их удельной теплоемкости. Для расчета теоретической температуры горения $T_г$ запишем уравнение теплового баланса. [2]

$$Q = V_{C_p}(T_г - T_н) \qquad (5.4)$$

где Q – теплотворная способность топлива, Дж/кг;

V – объем продуктов сгорания, образующихся при горении 1 кг топлива, м^3/кг;

с – объемная удельная теплоемкость продуктов сгорания, Дж/(м^3·град);

$T_г$ – теоретическая температура горения, °С;

$T_н$ – начальная температура воздуха, °С.

При горении в нормальных условиях ($T_н$ = 0°С) уравнение (5.4) примет вид:

$$Q = Vc_p T_г \tag{5.5}$$

Из (5.5) следует формула для расчета теоретической температуры горения:

$$T_г = \frac{Q}{V_{c_p}} \tag{5.6}$$

Поскольку продукты сгорания реальных топлив, как правило, состоят из разных газов, теплоемкость и плотность которых различны, то формула (5.5) записывается в следующем виде: [2]

$$Q = V_1 c_1 T_г + V_2 c_2 T_г + \cdots + V_n c_n T_г = T_г \sum_{i}^{n} V_i c_i \tag{5.7}$$

Соответственно, формула для расчета с учетом (5.7) примет вид:

$$T_г = \frac{Q}{\sum_i^n V_i c_i} \tag{5.8}$$

Для повышения точности расчетов необходимо учитывать зависимость теплоемкости газов от температуры. Однако для оценочных расчетов можно принять средние значения теплоемкости (табл. 5.7).

Таблица 5.7.

Средняя теплоемкость (c_p) газов в диапазоне температур (1000–3000) °C

Газ	CO_2	SO_2	H_2O	H_2	N_2	CO	O_2
КДж/(м^3·град)	2.13	2.13	2.09	1.42	1.42	1.42	1.42

Расчет теоретической температуры горения $T_г$ проводится в следующем порядке:

1. Рассчитывается количество и состав продуктов горения, образующихся при сгорании 1 кг заданного топлива в соответствии с методикой, изложенной выше (раздел 4.4).

2. Рассчитывается по формулам (5.2) или (5.3), или определяется из таблиц теплотворная способность топлива Q.

3. Рассчитывается теоретическая температура горения $T_г$ по формуле (5.8).

В качестве примера определим теоретическую температуру горения каменного угля, элементный состав которого приведен в табл. 5.8, при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1.5$.

Таблица 5.8.

Элементный состав угля

Элемент	C	H	S	N	O	W	A
Содержание, масс. %	76	4.5	4.7	1.8	3.5	3.0	6.5
Массовая доля, z	0.76	0.045	0.047	0.018	0.035	0.03	0.065

1. Определим состав и количество газообразных продуктов сгорания 1 кг рассматриваемого топлива в данных условиях по методике, приведенной в разделе 4.

Объем CO_2 и SO_2: $V_1 = 1.46$ м^3/кг, $c_p = 2.13 \cdot 10^{-3}$ МДж/(м$^3 \cdot$ град)

Объем H_2O: $V_2 = 0.53$ м^3/кг, $c_p = 2.09 \cdot 10^{-3}$ МДж/(м$^3 \cdot$ град)

Объем N_2 и O_2: $V_1 = 10.34$ м^3/кг, $c_p = 1.42 \cdot 10^{-3}$ МДж/(м$^3 \cdot$ град)

2. Проведем расчет теплотворной способности рассматриваемого топлива по формуле Менделеева (5.2):

$$Q_н = 0.339 \cdot 76 + 1.025 \cdot 4.5 + 0.1085 \cdot 4.7 -$$
$$-0.1085 \cdot 3.5 - 0.025 \cdot 3 = 29.92 \text{ МДж/кг}$$

3. Проведем расчет теоретической температуры горения по формуле (5.8):

$$T_г = \frac{29.92}{1.46 \cdot 2.13 \cdot 10^{-3} + 0.53 \cdot 2.09 \cdot 10^{-3} + 10.34 \cdot 1.42 \cdot 10^{-3}} = 1583 \circ\text{C}$$

Таким образом, теоретическая температура горения каменного угля при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1.5$ в условиях постоянного давления (на открытом воздухе) составляет около 1600 °С.

6. ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Взрыв – это процесс чрезвычайно быстрого превращения вещества на основе химической или ядерной реакции, сопровождающийся выделением большого количества энергии, следствием чего является образование области больших давлений и температур. Взаимодействие такой области с окружающей внешней средой приводит к формированию специфических волновых возмущений. Границы этих возмущений – своеобразные поверхности, на которых скачком меняются гидродинамические элементы газа (жидкости) – давления, плотность, температура, скорость движения частиц либо их производная по времени и по расстоянию. Такие поверхности в газодинамике называются соответственно поверхностями сильного и слабого разрывов.

Если на поверхности сильного разрыва скачком изменяется давление, плотность, температура и нормальная составляющая вектора скорости пока газа, то она носит название нестационарной поверхности сильного разрыва. Такой поверхностью при взрыве является фронт ударной волны.

В том случае, когда давление и нормальная составляющая скорости по обе стороны поверхности разрыва одинаковы, но скачком меняются плотность и температура говорят о стационарной поверхности сильного разрыва. Такая поверхность при взрыве обычно отделяет продукты взрыва от окружающей среды.

Основной задачей теории взрыва является изучение неустановившегося движения газа (жидкости) между двумя краевыми поверхностями – фронтом ударной волны и поверхностью, разделяющей продукты взрыва и окружающую среду. [5]

6.1. Классификация взрывов

Особую опасность с точки зрения возможных потерь и ущерба для производства представляют взрывы различной природы.

В зависимости от вида энергоносителей и условий энерговыделения источниками начала процесса взрыва могут быть как химические, так и физические процессы, поэтому различают химические и физические взрывы.

Применительно к производственным процессам при химических взрывах идет химическое взаимодействие между горючим и окислителем. Участвующие в реакциях горючие вещества могут быть твердыми, жидкими, газообразными, а также аэрозолями (жидкие капли и твердые частицы в воздухе). При взаимодействии этих веществ с кислородом воздуха или другим окислителем происходит лавинообразная химическая реакция, называемая взрывом.

Физический взрыв чаще всего связан с неконтролируемым высвобождением потенциальной энергии сжатых газов, паров или жидкостей из замкнутых объемов сосудов, машин и аппаратов. Например, ГОСТ Р 22.0.08–96 трактует физический взрыв как взрыв, вызываемый изменением физического состояния вещества. При этом сила взрыва зависит от внутреннего давления и объема газа в резервуаре.

Для взрывного горения характерны следующие особенности:

1. Большая скорость химического превращения;
2. Большое количество образующихся газообразных продуктов сгорания;
3. Мощное дробящее (бризантное) действие;
4. Сильный звуковой эффект. [6]

Примеры взрывов, вызванных физическими причинами, – это взрыв паровых котлов (перегрев пара или мгновенное испарение воды при подаче ее в перегретый котел; взрыв газовых баллонов при их нагреве). Эти взрывы, как правило, вызваны превышением допустимого давления расчетной прочности стенок баллона или котла.

Пример взрыва при химическом превращении веществ – взрыв черного (дымного) пороха при выстреле из охотничьего ружья. При этом происходит быстрая химическая реакция, в результате которой образуются газообразные

и твердые продукты сгорания и выделяется теплота. Образовавшиеся газы, обладающие высокой температурой и давлением, совершают механическую работу по разгону пули до необходимой скорости.

Взрыв может быть вызван следующими причинами:

1. Нагревание;
2. Укол;
3. Удар;
4. Трение;
5. Детонация (передача энергии взрыва другого взрывчатого вещества).

Явление взрыва всегда характеризуется следующими факторами:

1. Очень большая скорость химического превращения;
2. Выделение газов;
3. Выделение теплоты.

Только при наличии всех этих факторов будет происходить процесс взрывчатого превращения. Каждое из этих условий является необходимым, но недостаточным для того, чтобы та или иная химическая реакция могла быть отнесена к категории взрыва. Например, при горении термитной смеси выделяется теплота (нагрев продуктов реакции до 3000 °С), реакция протекает очень быстро, но не выделяются газообразные продукты). Поэтому такая реакция не является взрывчатым превращением.

Наиболее характерным для взрыва является большая скорость химических превращений. Процесс взрыва длится в промежуток времени $10^{-2} - 10^{-5}$ с.

Например, боевой заряд в орудии среднего калибра сгорает за время примерно 0.008 с, шашка тола массой 400 г – за время 10^{-5} с. Только за счет такого быстрого превращения у взрывчатых веществ получается огромная по сравнению с другими источниками энергии мощность, хотя общие запасы энергии у них не больше, а в некоторых случаях даже меньше, чем у обычных горючих веществ. При взрыве взрывчатого вещества образуется большое

количество газов, обладающих высокой температурой и давлением. Количество выделяющихся при взрыве газов определяется по объему, который они занимали бы при нормальных условиях, то есть при температуре T = 0 °C и давлении p = 760 мм рт ст. Например, при взрыве 1 кг пироксилинового пороха в таких условиях выделяется 0.845 $м^3$ газов.

В зависимости от скорости взрывчатого превращения различают следующие его формы:

1. Быстрое сгорание;
2. Обыкновенный взрыв;
3. Детонация.

При быстром сгорании процесс взрывчатого превращения протекает в массе взрывчатого вещества со скоростью порядка нескольких метров в секунду, а на сам процесс большое влияние оказывают внешние условия. Если горение происходит на открытом воздухе, оно не сопровождается звуковым эффектом или механической работой разрушения или перемещения. Если горение происходит в замкнутом или полузамкнутом объеме, то процесс идет более энергично и сопровождается резким звуком. Для быстрого горения характерно относительно быстрое, но плавное нарастание давления газов (артиллерийский выстрел, газогенератор для вытеснения нефтяных пластов, пороховой газогенератор автомобильной подушки безопасности и т. д.).

При обыкновенном взрыве процесс превращения в массе взрывчатого вещества протекает со скоростями в несколько сотен метров в секунду. Обыкновенный взрыв характеризуется резким повышением давления в месте взрыва, ударом газов о преграду и разрушением (раскалыванием или дроблением) преграды, находящейся на небольшом расстоянии от места взрыва.

При детонации процесс превращения в массе взрывчатого вещества протекает с максимально возможной в данных условиях скоростью (обычно 5–7 километров в секунду). Детонация характеризуется особенно резким скачком давления, сильным ударом газов о преграду и большим ее

разрушением. Примеры детонации – все виды взрывов взрывчатых веществ, вызванных детонатором (разрыв снаряда, мины, гранаты, подрывной шашки и т. д.).

Взрывы происходят в различных средах.

В зависимости от места первоначального выделения энергии взрывы подразделяются:

1. Воздушный взрыв — это взрыв заряда в газе в отсутствии отражающих поверхностей;
2. Подземный взрыв - взрыв заряда в грунте;
3. Подводный взрыв - взрыв заряда в воде;
4. Наземный взрыв - взрыв заряда на поверхности грунта (поверхностный).

Действие взрыва зависит от характеристик среды и от условий его осуществления, таких как глубина (высота) под или над границей раздела фаз. [4]

В зависимости от причин, вызывающих взрыв, принято разделение взрывов на контролируемые и неконтролируемые.

Контролируемые взрывы используются для решения экономических задач. Наиболее часто применяют такие взрывы для ведения горных разработок, в сейсморазведке, при строительстве подземных сооружений, в военных целях. Параметры контролируемых взрывов строго регламентированы в соответствии с нормативными документами.

Неконтролируемые взрывы происходят случайно, поэтому их называют случайными.

Термин «случайный взрыв» включает широкий спектр взрывов, и каждый из них в отдельных своих проявлениях отличается от остальных. Причинами таких взрывов чаше всего являются процессы горения.

Случайные взрывы происходят:

1. При изготовлении, хранении, транспортировке горючих, взрывоопасных веществ;

2. Нарушении технологических режимов, поломке оборудования.

Случайные взрывы объединены в группы, каждая из которых имеет отличительные особенности.

Случайные взрывы подразделяются:

1. На взрывы газов, паров и пыли в замкнутых объемах без избыточного давления;
2. Взрывы сосудов с газом под давлением;
3. Взрывы, вызванные горением;
4. Взрывы емкостей с перегретой жидкостью;
5. Взрывы неограниченных облаков пара;
6. Физические (паровые) взрывы и др. [4]

6.2. Классификация взрывчатых веществ

Взрывчатые вещества по характеру своего действия делятся на следующие группы:

1. Инициирующие взрывчатые вещества;
2. Бризантные (или дробящие) взрывчатые вещества;
3. Пороха;
4. Пиротехнические составы.

Инициирующими называются такие взрывчатые вещества, которые обладают весьма высокой чувствительностью и взрываются от незначительного внешнего механического (удар, трение) или теплового (луч лазера, пламя, нагрев, электрический ток) воздействия. Эти вещества всегда детонируют и вызывают детонацию других взрывчатых веществ. Инициирующие взрывчатые вещества применяются в небольших количествах для снаряжения капсюлей, создающих первоначальный импульс взрыва.

Бризантными называются такие взрывчатые вещества, которые при взрыве производят дробление окружающих предметов. Они значительно менее чувствительны к внешним воздействиям, чем инициирующие

взрывчатые вещества, и детонируют обычно под воздействием взрыва другого взрывчатого вещества – детонатора.

Детонатор представляет собой заряд взрывчатого вещества более чувствительного, чем взрывчатое вещество основного заряда. Взрыв детонатора осуществляется взрывом капсюля с инициирующим взрывчатым веществом (рис. 6.1).

Сначала от механического или теплового воздействия взрывается капсюль. Образующаяся ударная волна вызывает взрыв детонатора, который, взрываясь, вызывает детонацию основного заряда. Бризантные взрывчатые вещества применяются в качестве разрывных зарядов для снаряжения мин, снарядов, подрывных патронов и служат для разрушения и дробления различных предметов и преград.

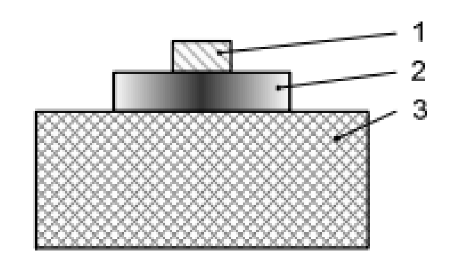


Рис. 6.1. Схема детонации бризантного взрывчатого вещества:
1 – капсюль (инициирующее взрывчатое вещество); 2 – детонатор;
3 – основной заряд бризантного взрывчатого вещества

Порохами называются такие взрывчатые вещества, характер взрыва которых позволяет использовать их в качестве источника энергии движения снарядов, мин, пуль и реактивных снарядов. Основным видом взрывчатого превращения порохов в обычных условиях является быстрее сгорание. Пороха к внешним механическим воздействиям не чувствительны. Разница в действии пороха и бризантного взрывчатого вещества можно пояснить простым примером, показанным на рис. 6.2. При быстром горении пороха (рис. 6.2, а) давление газа нарастает постепенно, снаряд движется с ускорением, врезаясь в нарезные каналы (которые служат для придания снаряду вращательного движения с целью стабилизации его траектории). При детонации (рис. 6.2, б)

бризантного взрывчатого вещества при этих же условиях газообразование происходит почти мгновенно, и образующиеся газы разрушают ствол и камеру.

Пиротехнические составы представляют собой смеси из взрывчатых и невзрывчатых веществ. Взрывчатые свойства у них выражены значительно слабее, чем у обычных взрывчатых веществ. Пиротехническим составам присущи специальные свойства (яркое свечение, дымообразование, окраска пламени). Они применяются в осветительных и зажигательных патронах, в салютах и фейерверках, в дымовых шашках и т. д. Рассмотрим более подробно основные типы взрывчатых веществ.

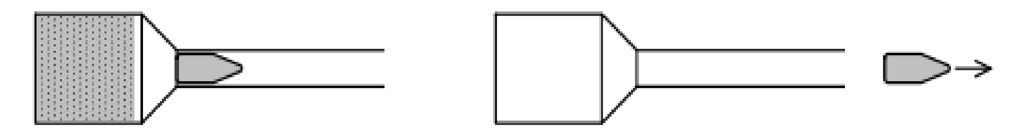


Рис. 6.2. Схема действия взрывчатого вещества на снаряд при горении:
а – пороха;



Рис. 6.2. Схема действия взрывчатого вещества на снаряд при горении
б – бризантного взрывчатого вещества

6.2.1. Инициирующие взрывчатые вещества

В качестве инициирующих взрывчатых веществ наибольшее применение имеют гремучая ртуть, азид свинца и стифнат свинца.

Гремучая ртуть – фульминат ртути, представляет собой мелкокристаллический белый или серый порошок. Получается в результате действия этилового спирта на раствор ртути в азотной кислоте. Непрессованная гремучая ртуть чрезвычайно опасна в обращении, поскольку очень чувствительна. В спрессованном виде это вещество менее опасно и менее чувствительно к начальному возбуждению. Под влиянием влаги гремучая ртуть легко теряет свои взрывчатые свойства. При 5% влаги

взрывчатые свойства понижаются, при 10% – она только сгорает, при 30% – превращается в инертное вещество.

Азид свинца – свинцовая соль азотистоводородной кислоты, представляет собой белый порошок. Обладает меньшей чувствительностью, чем гремучая ртуть, однако обладает инициирующей способностью в 10 раз большей, чем гремучая ртуть. Не гигроскопичен и в воде не растворяется. Применяется в алюминиевых оболочках, так как с алюминием не реагирует. При взаимодействии с медью образует азид меди – очень чувствительное взрывчатое вещество.

Стифнат свинца (ТНРС) – свинцовая соль стифниновой кислоты. ТНРС представляет собой твердое мелкокристаллическое вещество желтого цвета. Не гигроскопичен, не растворяется в воде и не взаимодействует с металлами. Чувствительность к удару ниже, чем у азида свинца, а к пламени – выше. Весьма чувствителен к электрическим разрядам. Инициирующая способность его ниже, чем у других инициирующих взрывчатых веществ.

Инициирующие взрывчатые вещества в смесях с другими веществами образуют ударные составы, которые применяются для снаряжения капсюлей воспламенителей и капсюлей-детонаторов. Рецептуры некоторых ударных составов приведена в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Рецептуры ударных составов для винтовочных и пистолетных капсюльных воспламенителей

Капсюль-воспламенитель	Гремучая ртуть, масс.%	Бертолетова соль, масс.%	Антимоний, масс.%	Масса, г.
Пистолетный	25	38	37	0.02
Винтовочный	17	56	27	0.03
Капсюльная втулка	25	37	38	0.025

Гремучая ртуть в ударных составах дает первоначальную вспышку, антимоний является горючим и служит для усиления форса пламени,

бертолетова соль – окислитель, поддерживающий горение. Капсюли-воспламенители делятся на патронные и трубочные.

Патронные капсюли-воспламенители применяются в патронах и капсюльных втулках стрелкового оружия и артиллерийских снарядах. Они воспламеняются от удара бойка и дают начальный импульс для воспламенения боевого заряда. Схема патронного капсюля-воспламенителя приведена на рис. 6.3.

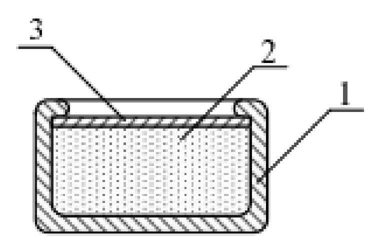


Рис. 6.3. Схема патронного капсюля-воспламенителя

Он состоит из металлической оболочки (колпачка) 1, выполненной из латуни или меди, в которую запрессован ударный состав 2. Сверху ударный состав закрывается фольговым или бумажным кружком 3. Трубочные капсюливоспламенители применяются в трубках и взрывателях и служат для инициирования детонации капсюля-детонатора.

Схема трубочного капсюля-воспламенителя приведена на рис. 6.4.

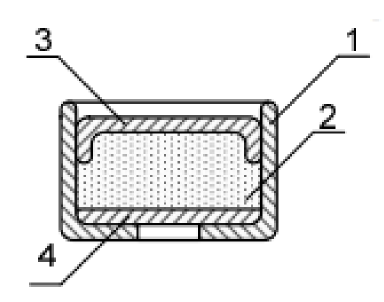


Рис. 6.4. Схема трубочного капсюля-воспламенителя: 1 – колпачок с отверстием; 2 – ударный состав; 3 – фольговая чашечка; 4 – фольговая диафрагма

Для снаряжения трубочных капсюлей-воспламенителей используется тот же ударный состав, что и для патронных капсюлей-воспламенителей, но его масса в 5–10 раз больше и составляет 0.08–0.2 г.

Капсюли-детонаторы делятся на артиллерийские и подрывные. Артиллерийские капсюли-детонаторы применяют во взрывателях различных снарядов, мин, авиабомб и ручных грант. Назначение капсюля-детонатора – вызвать детонацию детонатора разрывного заряда бризантного взрывчатого вещества, которым снаряжен заряд.

По характеру начального импульса, возбуждающего взрыв, капсюли-детонаторы могут быть следующих типов:

1. Накольные, действуют от накола жалом;
2. Лучевые, действуют от луча (форса) огня капсюля-воспламенителя.

Подрывные капсюли-детонаторы предназначены для возбуждения детонации подрывных зарядов. Они действуют от форса огня (бикфордов шнур) или от электрозапала. Схема подрывного капсюля-детонатора приведена на рис. 6.5.

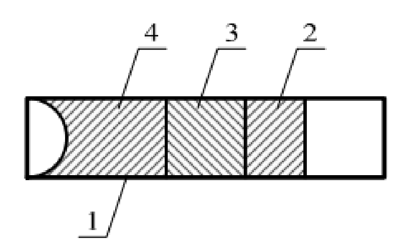


Рис. 6.5. Схема подрывного капсюля-детонатора:
1 - гильза; 2 – стифнат свинца; 3 – азид свинца; 4 – тетрил

6.2.2. Бризантные взрывчатые вещества

Бризантные взрывчатые вещества применяются для снаряжения артиллерийских снарядов, мин, ручных гранат, авиабомб, а также для приготовления подрывных средств. Основные бризантные взрывчатые вещества, используемые в настоящее время – пироксилин, нитроглицерин, тротил, меланит, гексоген, динамит, а также различные смеси и сплавы.

Пироксилин (нитроклетчатка) – твердое вещество волокнистого строения. Получается обработкой растительной клетчатки (хлопок, лен, древесина) смесью азотной и серной кислоты – нитрацией или нитрованием

клетчатки. В зависимости от степени нитрации содержание азота в пироксилине может быть различным. Чем больше содержание азота, тем выше взрывчатые свойства пироксилина. Пироксилин весьма гигроскопичен. При содержании влаги до 3 % пироксилин называют сухим, при содержании влаги более 3 % – влажным. Сухой пироксилин очень опасен – взрывается от удара и трения. При содержании влаги более 25 % – он малочувствителен и безопасен в обращении и хранении. Пироксилин применяется для изготовления бездымного пороха и для подрывных работ. Для снаряжения боеприпасов – применяется пироксилин №1 (13 % азота), пироксилин №2 (12 % азота).

Нитроглицерин – ядовитая прозрачная маслянистая жидкость. Получается обработкой глицерина азотной и серной кислотой. Очень чувствителен к ударам, трению, сотрясению. В чистом виде не применяется. Используется при изготовлении бездымных порохов в качестве растворителя и для приготовления динамита в подрывных работах.

Тротил (тринитротолуол, тол, ТНТ) – это твердое мелкокристаллическое вещество темно-желтого цвета. Получается обработкой толуола (продукта сухой перегонки каменного угля) азотной и серной кислотой. Тротил нечувствителен к ударам и нагреванию, безопасен в обращении и обладает высокой стойкостью при хранении (толовые шашки сохраняют способность взрываться даже через десятки лет хранения). На открытом воздухе горит коптящим пламенем без взрыва. Тротил – наиболее распространенное взрывчатое вещество. Применяется для снаряжения снарядов, мин, бомб и в подрывных работах.

Мелинит (пикриновая кислота) – плотная кристаллическая масса желто-лимонного цвета. Получается из карболовой кислоты путем обработки ее азотной и серной кислотами. Это более сильное взрывчатое вещество, чем тротил. Недостаток – способность образовывать в местах стыка с металлическими оболочками химические соединения (соли) – пикраты, очень

чувствителен к удару и трению. Применяется для приготовления подрывных зарядов.

Гексоген получают обработкой уротропина и пентаэритрита азотной кислотой. Является наиболее мощным бризантным взрывчатым веществом. Гексоген – кристаллическое белое вещество, хорошо плавится и не взаимодействует с металлами. Это более мощное взрывчатое вещество, чем тротил и мелинит, но и более чувствительное к механическим воздействиям. Флегматезированый гексоген применяется для снаряжения бронебойных и зенитных снарядов и для изготовления дополнительных детонаторов.

Аммониты (взрывчатые вещества на основе аммонийной селитры) – это суррогатные взрывчатые вещества, которые составляют из смеси аммонийной селитры, тротила, порошка алюминия и других наполнений. По взрывному действию уступают тротилу, малопригодны для хранения и применяются обычно только в военное время (дешевизна сырья).

В СССР во время Великой Отечественной Войны аммониты были основными типами взрывчатых веществ. В мирное время их используют в народном хозяйстве (подрыв ледяных заторов, угольных пластов в шахтах и т. д.). Для ручных гранат применяются две разновидности аммонитов – аммотол (смесь аммонийной селитры и тротила) и аммонал – смесь аммонийной селитры, бризантного взрывчатого вещества и порошка алюминия.

Пластит-4 (С–4) – это тестообразная масса кремового или коричневого оттенка (реже – ярко-оранжевого). Состоит из 80 % порошкообразного гексогена и 20 % пластификатора (чем и обусловлены его свойства). По внешнему виду напоминает пластилин или воск, маслянист на ощупь, пластичен в температурном режиме от –30 °С до +50 °С. Так же, как и тротил, очень устойчив к внешним воздействиям – его можно мять, резать, ронять, подвергать ударам без опасных последствий.

Особые свойства пластита определяют его применение для террористических целей – заряд пластита можно поместить в любую щель,

раскатать тонким слоем в письмо, спрятать в конструкцию любой конфигурации.

Применяется, чаще всего, в какой-либо оболочке (бумага, мешочек) и прикрепляется клеящей лентой или скотчем к взрываемому объекту.

Пластит-4 поставляется в стандартных брикетах массой 1 кг, обернутых бумагой. Заряды пластита применяются в активной броне танков, а также для снаряжения противопехотных мин МОН-50.

6.2.3. Пороха

Порохами, или метательными взрывчатыми веществами, называются взрывчатые вещества, для которых основной формой взрывчатого превращения является быстрое сгорание со скоростью $u_в \approx 1\text{-}10$ м/с. Пороха применяются в качестве источников энергии движения снарядов, пуль, мин, реактивных снарядов. Кроме того, пороха используются в качестве вспомогательных средств воспламенителей, газогенераторов и т. д.

Пороха делятся на две группы: механические смеси и пороха коллоидного типа.

К механическим смесям относятся следующие составы:

1. Дымный (черный) порох;
2. Аммонийный порох;
3. Смесевые высокоэнергетические материалы и твердые ракетные топлива.

Основой всех коллоидных порохов является пироксилин. В зависимости от характера растворителя коллоидные пороха делятся на следующие группы:

1. Пироксилиновые пороха (на летучем растворителе);
2. Нитроглицериновые пороха (на труднолетучем растворителе);
3. Тротиловые пороха (на нелетучем растворителе);
4. Вискозные пороха (без растворителя).

6.2.4. Механические смеси

Дымный или черный порох – это механическая смесь калиевой селитры, серы и древесного угля (S, KNO3, C). Более 500 лет дымный порох был единственным взрывчатым веществом, применявшемся в военном деле для изготовления зарядов в артиллерийском и стрелковом оружии и для подрывных работ.

Только во второй половине XIX века для боевых зарядов вместо дымного пороха начали применять пироксилиновый порох. Оптимальный состав дымного ружейного пороха был установлен в конце XVIII века на основе работ М. В. Ломоносова. Состав дымного пороха приведен в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Состав дымного пороха

Вещество	Содержание, масс %
Калиевая селитра	75
Сера	10
Древесный уголь	15

Этот состав до настоящего времени существенно не изменился. Селитра при нагревании легко выделяет кислород, необходимый для горения угля и серы. С увеличением содержания селитры (до 80 %) сила пороха и скорость его горения увеличиваются. Уголь в составе пороха является горючим веществом.

При увеличении его содержания скорость горения пороха уменьшается. Сера является цементатором, связывающим селитру с углем, а также горючим веществом, облегчающим воспламеняемость дымного ружейного пороха (сера воспламеняется при более низкой температуре, чем уголь). С увеличением содержания серы скорость горения и сила пороха уменьшается. Дымный ружейный порох получается тщательным перемешиванием измельченных составных частей, прессованием смеси и дроблением прессованной лепешки на зерна различных размеров. Порох чувствителен ко всем видам механического воздействия (удар, трение, искра и т. д.). При попадании пули

в пороховой заряд почти всегда происходит его взрыв. Вместе с тем черный порох не детонирует. При сгорании дымного ружейного пороха образуется 45 % газообразных и 55 % твердых продуктов (дым, нагар в канале ствола).

В настоящее время в боевых зарядах дымный ружейный порох не применяется (малая сила пороха, демаскировка дымом, опасность в обращении, гигроскопичность). Применяется для изготовления воспламенителей, а также в запалах ручных гранат.

Аммонийный порох состоит из аммонийной селитры (90 %) и древесного угля (10 %). Получается смешиванием компонентов и прессованием в виде элементов заданной формы (кольца, сегменты).

Аммонийный порох – твердое вещество серого цвета. В отличие от дымного пороха все его продукты сгорания – газообразные. Чувствительность к механическим воздействиям – слабая. Очень гигроскопичен и непригоден для хранения. Применяется в военное время для замены 25–35 % заряда пироксилинового пороха.

Смесевые высокоэнергетические материалы и смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) представляют собой широкий класс энергоемких веществ, использующихся в качестве источников энергии в газогенераторах различного назначения и в ракетных двигателях на твердом топливе. В состав СТРТ входят полимерное горючее-связующее (бутилкаучук), окислитель (перхлорат аммония или нитрат аммония) и металлическое горючее (порошкообразный алюминий).

6.2.5. Коллоидные пороха

Пироксилиновый бездымный порох изготавливается из смеси двух сортов пироксилина – № 1 и № 2 в разных соотношениях. Смесь этих сортов растворяется в спиртово-эфирной смеси. Получаемая однородная желеобразная масса продавливается через специальные фильтры. После резки и сушки получаются пороховые зерна (ленточные, трубчатые, цилиндрические, многоканальные пороха). В состав пироксилинового пороха

вводят до 3 % примесей – стабилизаторов, флегматизаторов и пламегасителей. Стабилизаторы (дифениламин) замедляют разложение пороха и увеличивают срок хранения до 20 лет (без стабилизаторов порох хранится в течение 10 лет). Флегматизаторы (камфара) уменьшают скорость горения. Пламегасители (канифоль, дибутилфталат) уменьшают пламя при выстреле. Они поглощают часть энергии пороха и снижают температуру продуктов сгорания. Большой вклад в разработку бездымных порохов внес Д. И. Менделеев.

Пироксилиновый порох имеет ряд преимуществ перед дымным ружейным порохом:

1. Обладает более высокой энергетикой;
2. При сгорании не образует дыма и нагара в стволе орудия (98.5 % – газообразные продукты);
3. Позволяет изготавливать заряды разнообразной величины и формы, что дает возможность регулирования продолжительности горения заряда;
4. Обладает низкой гигроскопичностью;
5. Сохраняет свои свойства при длительном хранении, нечувствителен к удару.

Нитроглицериновый бездымный порох изготавливается из пироксилина, в качестве растворителя применяется нитроглицерин. В зависимости от марки пироксилина различают баллиститы (пироксилин № 2) и кордиты (пироксилин № 1).

Преимущества нитроглицериновых порохов перед пироксилиновыми состоят в следующем:

1. Более высокие значения силы пороха;
2. Меньшая затрата времени на их производство – 5–7 часов вместо нескольких суток;
3. Низкая себестоимость;
4. Лучшее сохранение свойств при хранении.

Применяются для минометов, реактивных систем залпового огня, ракетных двигателей на твердом топливе.

Тротиловый порох изготавливается из смеси пироксилина и тротила. Порох получается путем специальной обработки при повышенной температуре и при большом давлении. В нем отсутствует летучий растворитель, поэтому тротиловый порох более стабилен по своим качествам, чем пироксилиновые и нитроглицериновые пороха. В последнее время получает все большее применение.

Вискозный порох (порох без растворителя) представляет собой пронитрованную и стабилизированную предварительно уплотненную целлюлозу. Эти пороха еще плохо изучены. Применяются для изготовления зарядов к винтовкам и пистолетам.

6.2.6. Пиротехнические составы

Пиротехнические составы применяются для снаряжения специальных снарядов, пуль, ракет и так далее. Многие пиротехнические составы являются взрывчатыми веществами, однако взрывчатые свойства у них выражены значительно слабее, чем у обычных взрывчатых веществ. Энергия, высвобождающая при горении пиротехнических составов, затрачивается не на производство механической работы, а на образование пиротехнического эффекта (освещение местности, инициирование пожара и т. д.). Пиротехнические составы представляют собой механические смеси из горючего, окислителя, цементатора и специальных примесей. В качестве горючего применяются алюминий, магний, их сплавы, бензин, керосин, нефть, скипидар, крахмал и т. д. В качестве окислителей – соли азотной, хлорной и хлорноватой кислоты, оксиды металлов (окись железа, переокись бария, двуокись марганца и др.). В качестве цементаторов – олифа, канифоль, шеллак, искусственные смолы (бакелит и др.). Они служат для связывания состава и придания ему механической прочности. Специальные примеси служат для окрашивания пламени или дыма.

По характеру применения пиротехнические составы делятся на следующие группы:

1. Осветительные;
2. Зажигательные;
3. Сигнальные;
4. Дымовые;
5. Трассирующие.

Осветительные составы применяются для снаряжения осветительных патронов, снарядов и авиабомб и служат для освещения местности или отдельных объектов. Наиболее употребительный состав имеет 18 % алюминия, 4 % магния, 75 % азотнокислого бария, 3 % олифы. Осветительные составы прессуются в цилиндрическую оболочку, с одной стороны которой запрессовывается воспламенительный состав (дымный порох). Схема осветительного патрона приведена на рис. 6.6.

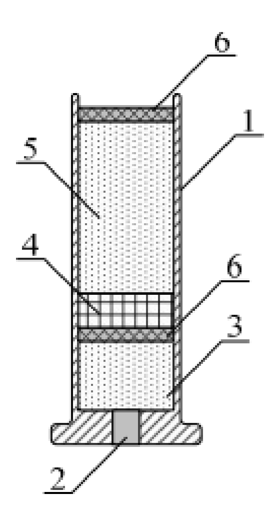


Рис. 6.6. Схема осветительного патрона: 1 – гильза; 2 – капсюль; 3 – заряд дымного пороха; 4 – воспламенительный состав; 5 – осветительный состав; 6-пыж

Характеристики некоторых осветительных составов приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Характеристики некоторых осветительных составов

Боеприпас	Сила света, тыс. свечей	Время действия, с
Патрон	50	7
Снаряд	200	60
Авиабомба	700	180

Зажигательные составы применяются для снаряжения пуль, снарядов и авиабомб. Они делятся на три группы:

1. Термитно-зажигательные составы, содержащие в качестве окислителя оксиды металлов;
2. Зажигательные составы – кислородосодержащие смеси (соли);
3. Зажигательные составы, не содержащие окислитель.

Термитно-зажигательные составы изготавливаются на основе термита (смесь 25 % алюминия и 75 % окиси железа) с температурой горения порядка 2500 °С. В чистом виде термит не применяется, так как имеет небольшой радиус зажигания. Пример термитного зажигательного состава для 76 мм снаряда приведен в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Состав трассирующих смесей

Трассирующий состав	Вещество	Содержание вещества в трассирующем составе, масс. %
Белая трасса	Нитрат бария	67
	Магний	23
	Шеллак	10
Красная трасса	Азотнокислый стронций	50
	Магний (алюминий)	40
	Цементатор	10

Пиротехнические составы, наряду с рассмотренными выше примерами применения для военных целей, широко используются в качестве зарядов для снаряжения ракет и пиротехнических устройств при проведении салютов, организации красочных фейерверков и других праздничных зрелищ. Используемые при этом пиротехнические заряды являются комбинацией различных составов.

6.3. Обращение с взрывчатыми веществами

Все виды работ с взрывчатыми веществами – производство, транспортирование, хранение, использование, утилизация – относятся к особо опасным и требуют выполнения соответствующих наставлений и инструкций. Несоблюдение этих инструкций может привести к тяжелым последствиям. Допуск к работе с взрывчатыми веществами и материалами оформляется после специального обучения и сдачи необходимых экзаменов.

При работе с конкретными типами взрывчатых веществ разработаны соответствующие инструкции, в которых подробно изложены все необходимые положения. Поэтому приведем лишь несколько основных требований:

1. К работам с взрывчатыми веществами допускается персонал, прошедший специальное обучение и аттестацию;
2. При любых работах с взрывчатыми веществами необходимо соблюдать инструкцию для каждого конкретного взрывчатого вещества;
3. При хранении взрывчатых веществ необходимо предохранять их от сырости, для этого используются запаянные металлические коробки;
4. Необходимо предохранять взрывчатые вещества от воздействия высокой температуры, солнечного и теплового излучения, открытого огня. Температура при хранении должна быть от + 5 до +15 °С;
5. При транспортировке необходимо оберегать взрывчатые вещества от ударов, тряски, трения.

7. ОЦЕНКА ФУГАСНОСТИ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА

Ввиду очевидной важности величины фугасности, необходимо проводить ее оценки для каждого конкретного взрывчатого вещества и условия его применения. Такие оценки можно проводить как теоретически, так и экспериментально.

7.1. Расчетные методы оценки фугасности взрывчатого вещества

Теоретической характеристикой работоспособности взрывчатого вещества служит потенциальная энергия A_{max} – наибольшая работа, которую могут совершить газообразные продукты при их бесконечном адиабатическом расширении

$$A_{max} = Q_в = \frac{f}{k-1}$$

Где $Q_в$ – теплота взрыва, Дж/кг;

$k = C_p/C_v$ - показатель адиабаты продуктов взрыва;

C_p, C_v – удельные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме, соответственно, Дж/(кг·К);

f – сила взрывчатого вещества, Дж/кг.

Величина f, которая может, некоторым образом, характеризовать работоспособность взрывчатого вещества (без учета степени расширения), рассчитывается по формуле

$$f = R \cdot T_1$$

Где $R=C_p-C_v$ – газовая постоянная продуктов взрыва;

T_1 – температура взрыва, К.

При адиабатическом расширении газа (без теплопотерь на нагрев окружающей среды) работа взрыва $A_в$ совершается за счет внутренней энергии $E=C_v \cdot T$.

$$A_в = C_v(T_1 - T_2) = \frac{f}{k-1}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \eta A_{max} \qquad (7.1)$$

где $\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$ – термодинамический коэффициент полезного действия взрыва.

В предельном случае (при $T_2 \to 0$) коэффициент полезного действия η = 1 и, соответственно, $A_в = A_{max}$. Формулу (7.1) можно использовать для грубых оценок, поскольку точные данные по величине T_2 получить трудно. На практике, при совершении работы в виде общего действия взрыва (разрушение значительного объема горных пород, выброс грунта) используются приближенные формулы Чельцова:

$$A_в = Q_в\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right],$$

$$A_в = Q_в\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right],$$

где V_1, V_2 – начальный и конечный объем газообразных продуктов взрыва;

p_1 – начальное давление продуктов взрыва;

p_2 – давление продуктов взрыва, которое они приобретают после расширения и совершения работы $A_в$.

Для взрывчатых веществ, продукты взрыва которых будут иметь приблизительно одинаковый состав, величина $A_в$ пропорциональна произведению $\eta \cdot Q_в$. Поэтому работоспособность того или иного взрывчатого вещества может оцениваться по его теплоте взрыва $Q_в$. При расчете $A_в$ по формулам Чельцова предполагается, что величина k = const = 1.25. Например, для аммонита 6ЖВ расчет по формулам Чельцова дает значение $A_в$ = 4,23 МДж/кг. Для взрывчатых веществ более сложных составов величина k не является константой, а зависит от температуры и давления по сложному закону. Поэтому точно рассчитать работоспособность взрывчатого вещества невозможно и для ее определения используются экспериментальные методы. [2]

Для экспериментальной оценки фугасности (работоспособности) взрывчатого вещества на практике используют следующие методы:

- Метод свинцовой бомбы;
- Метод баллистического маятника;
- Метод баллистической мортиры;
- Определение объема воронки выброса грунта;
- Измерение параметров воздушных ударных волн.

7.1.1. Метод свинцовой бомбы

Метод свинцовой бомбы наиболее широко применяется для определения относительной работоспособности взрывчатого вещества. Бомба изготавливается по Международному стандарту.

Стандартная бомба (бомба Трауцля) соответствует ГОСТ 4546–81 и представляет собой массивный свинцовый цилиндр с несквозным осевым каналом (рис. 7.1).

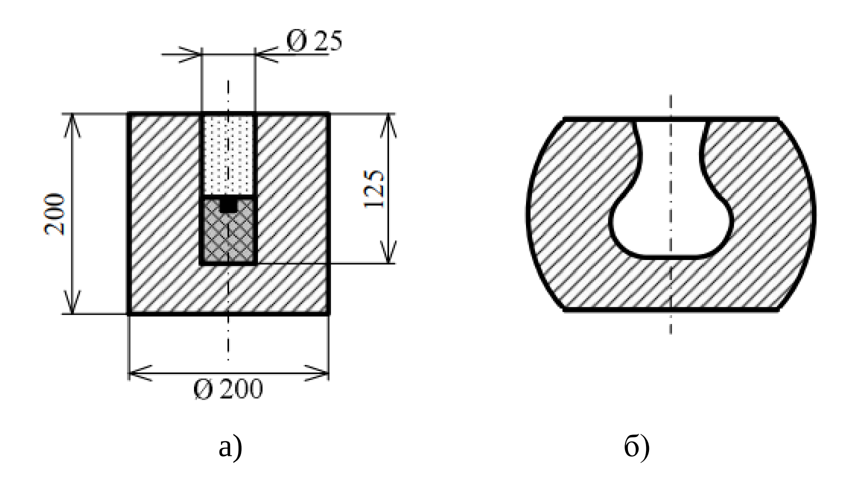


Рис. 7.1. Схема свинцовой бомбы: а – до испытания; б – после испытания

Бомба отливается из рафинированного свинца при T = (390÷400) °С. На дно канала помещается заряд исследуемого взрывчатого вещества массой 10 г в бумажной гильзе. Свободная часть канала засыпается сухим кварцевым песком (рис. 7.1. а). Заряд взрывчатого вещества инициируется электродетонатором.

После взрыва в бомбе образуется характерное вздутие (рис. 7.1. б). Расширение бомбы ΔV (см^3), за вычетом начального объема канала и расширения, производимого детонатором (30 см^3), является мерой относительной работоспособности взрывчатого вещества.

Испытания проводят в стандартных условиях (Т = +10 ˚С), используя одинаковые песок и детонатор. При градуировке бомбы в качестве эталонного взрывчатого вещества может служить дважды перекристаллизованный из спирта тротил. В табл. 7.1 приведены некоторые данные по работоспособности взрывчатых веществ, полученные методом свинцовой бомбы.

Таблица 7.1

Работоспособность некоторых взрывчатых веществ полученная методом свинцовой бомбы

Взрывчатое вещество	Тротил	Амонит 6ЖВ	Аммонал скальный	Гексоген
ΔV, см^3	258÷310	360÷390	460÷480	475÷495

Расхождение между параллельными испытаниями в соответствии с ГОСТ 4546–81 не должно превышать 10 см^3, однако на практике они достигают 30 см^3 и более. Одним из недостатков метода является то, что работоспособность взрывчатого вещества выражается в некоторых условных единицах приращения объема.

Кроме того, по величине ΔV нельзя количественно сравнивать взрывчатые вещества, а можно лишь расположить их в некоторый относительный ряд. Это связанно с тем, что величина ΔV связана с истиной работоспособностью взрывчатых веществ нелинейной зависимостью. [2]

7.1.2. Метод эквивалентных зарядов

Для относительной оценки работоспособности взрывчатых веществ А. Ф. Беляев предложил метод эквивалентных зарядов. Суть метода заключается в определении эквивалентной массы эталонного заряда (например, тротила или аммонита 6ЖВ, производящего такое же расширение, как исследуемый

заряд. Одинаковым расширениям ΔV должна соответствовать одинаковая работа взрыва $А_в$.

При использовании метода эквивалентных зарядов измерения проводятся в следующем порядке:

— Строится график зависимости расширения свинцовой бомбы ΔV от массы взорванного заряда эталонного взрывчатого вещества $М_Э$, например, аммонита 6ЖВ (рис. 7.2);

— Проводится взрыв исследуемого образца взрывчатого вещества массой М = 10г и определяется величина ΔV;

— По графику (рис. 7.2) находится эквивалентная масса эталонного взрывчатого вещества $М_Э$;

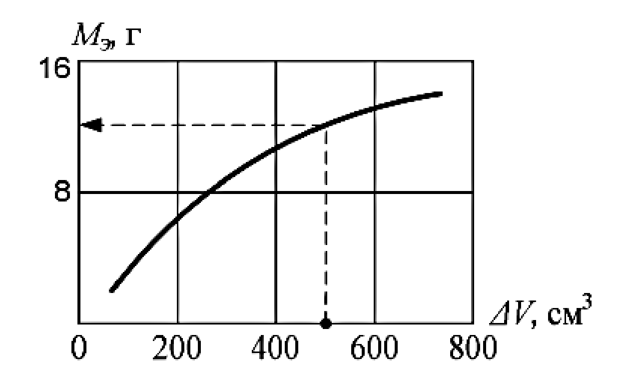


Рис.7.2. Зависимость расширения свинцовой бомбы от массы взорванного заряда эталоного взрывчатого вещества

— Определяется относительная фугасность (работоспособность) взрывчатого вещества по отношению к эталону

$$\overline{А}_в = \frac{А_в}{А_{вЭ}} = \frac{М_э}{М}$$

В соответствии с этой формулой, при $М = М_Э$, величина $А_в = 1$; при $М < М_Э$, величина $А_в > 1$; при $М > М_Э$, величина $А_в < 1$.

— Для известного значения работоспособности эталонного вещества $А_{вЭ}$ можно определить величину $А_в$ для исследуемого взрывчатого вещества $А_в = А_в \cdot А_{вЭ}$.

Некоторые данные по относительной работоспособности взрывчатых веществ, полученные методом эквивалентного заряда в свинцовой бомбе приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Относительная работоспособность взрывчатых веществ, полученная методом эквивалентного заряда

Взрывчатое вещество	ΔV, см^3	Mэ, г	$\overline{A}_в$
Тротил	310	8.2	0.82
Аммонит 6ЖВ	390	10.0	1.00
Гексоген	495	12.1	1.22
ТЭН	500	12.3	1.23
Тетрил	390	10.0	1.00
Динамит	410	10.4	1.04

7.1.3. Метод баллистического маятника

Основой маятника является груз, подвешенный на жестких тягах к неподвижной опоре. При воздействии на маятник продуктов взрыва или ударной волны, он получает некоторый импульс силы и отклоняется на соответствующий угол φ (рис. 7.3).

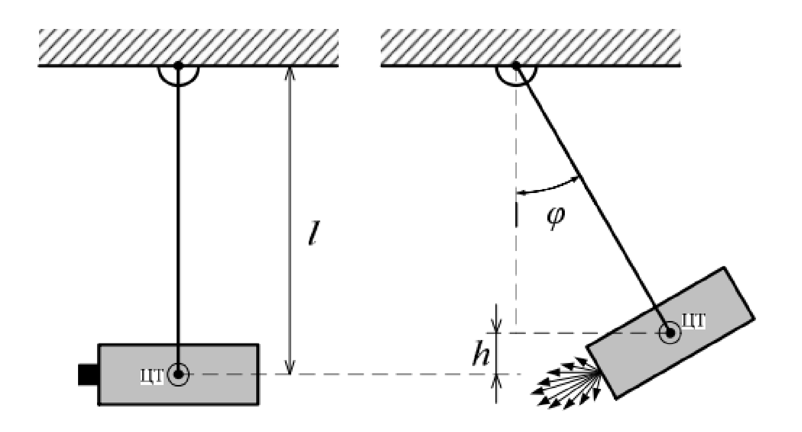


Рис. 7.3. Схема баллистического маятника

При подрыве заряда исследуемого взрывчатого вещества, размещенного на торце маятника, центр тяжести маятника поднимается на высоту h (рис. 7.3). Таким образом, работа взрыва $A_в$ затрачивается на подъем центра тяжести маятника и может быть рассчитана по формуле

$$A_в = mgh = mgl(1 - cos j) \qquad (7.2)$$

где m – масса маятника;

l – длина подвеса маятника;

h – высота подъема центра тяжести маятника;

g – ускорение свободного падения.

По известным значениям m, l и измеренному углу отклонения φ с помощью формулы (7.2) можно рассчитать величину $A_в$.

При испытаниях обычно определяют массу заряда исследуемого взрывчатого вещества, который дает отклонение маятника, равное отклонению при взрыве стандартного взрывчатого вещества массой 200 г. Обычно в качестве эталонного вещества используется тротил. При этом определяется тротиловый эквивалент исследуемого взрывчатого вещества.

Достоинство метода заключается в возможности проводить испытания крупных зарядов массой более 200 г. [2]

7.1.4. Метод баллистической мортиры

Схема баллистической мортиры приведена на рис. 7.4. Установка для измерения работоспособности взрывчатых веществ состоит из массивной стальной мортиры 1, подвешенной на подвесах 5 в виде маятника, взрывной камеры и расширительной камеры. Во взрывной камере помещается заряд исследуемого взрывчатого вещества 3 массой 10г; в расширительной камере – массивный поршень-снаряд.

При подрыве заряда взрывчатого вещества поршень-снаряд массой m выбрасывается с начальной скоростью u, а мортира массой M отклоняется на угол φ, регистрируемый измерителем 4.

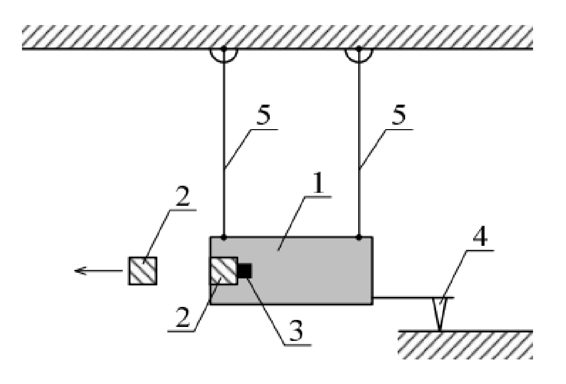


Рис. 7.4. Схема баллистической сортиры: 1 – мортира; 2 – снаряд;
3 – заряд взрывчатого вещества; 4 – измеритель отклонения; 5 – подвес

Работа A_1, затраченная на отклонение мортиры на угол φ, рассчитывается по формуле, аналогичной (7.2):

$$A_1 = Mgh = Mgl(1 - \cos j) \quad (7.3)$$

где M – масса мортиры;

$h = l(1 - \cos j)$ – высота поднятия центра тяжести мортиры;

l – длина подвесов мортиры.

Начальную скорость движения мортиры U можно определить, приравнивая работу отклонения мортиры A_1 и ее кинетическую энергию:

$$\frac{MU^2}{2} = A_1 = Mgl(1 - \cos j) \quad (7.4)$$

Из (7.4) следует, что

$$U = \sqrt{2gl(1 - \cos j)} \quad (7.5)$$

Работа A_2, затраченная на выброс поршня массой m, рассчитывается по формуле:

$$A_2 = \frac{mu^2}{2} \quad (7.6)$$

где m – масса поршня;

u – начальная скорость поршня.

В соответствии с третьим законом Ньютона, количество движения (импульс), полученное мортирой и поршнем должно быть одинаковым:

$$mu = MU \quad (7.7)$$

Из (7.5) и (7.7) можно получить формулу для расчета скорости снаряда:

$$u = \frac{M}{m}U = \frac{M}{m}\sqrt{2gl(1 - \cos j)} \quad (7.8)$$

Подставляя (7.8) в (7.6), получим формулу для расчета работы, затраченной на выброс поршня

$$A_2 = \frac{M^2}{m}gl(1 - \cos j) \quad (7.9)$$

Полная работа взрыва будет равна сумме работ, затраченных на выброс поршня и отклонение мортиры:

$$A_2 = \frac{M^2}{m}gl(1 - \cos j) \quad (7.9)$$

Полная работа взрыва будет равна сумме работ, затраченных на выброс поршня и отклонение мортиры:

$$A_в = A_1 + A_2 = Mgl(1 - \cos\varphi)\left(1 + \frac{M}{m}\right) \quad (7.10)$$

Таким образом, по известным значениям M, m, l и измеренному углу отклонения мортиры j с помощью формулы (7.10) можно рассчитать работоспособность исследуемого взрывчатого вещества. [2]

7.1.5. Оценка работоспособности взрывчатых веществ по воронке выброса

При взрыве сосредоточенного заряда взрывчатого вещества, расположенного в грунте на некоторой глубине, образуется воронка конической формы радиусом R и глубиной h (рис. 7.5). Как показали результаты многочисленных экспериментов, объем образовавшейся воронки V пропорционален работоспособности заряда взрывчатого вещества:

$$V = \frac{1}{3}R^2h$$

На этом принципе основан метод оценки относительной работоспособности взрывчатого вещества. В песчаном грунте на фиксированной для данной серии опытов глубине, зависящей от потенциальной энергии взрыва, подрывают заряды исследуемого и эталонного взрывчатых веществ. При этом заряд исследуемого взрывчатого вещества имеет фиксированную массу M, а масса эталонного заряда $M_э$ варьируется до

тех пор, пока объем воронки, образуемой при взрыве эталонного и исследуемого зарядов, не будет одинаковым. Относительная работоспособность определяется по формуле:

$$\overline{А_В} = \frac{М_э}{М}$$

где $М_Э$ – масса эквивалентного заряда, то есть масса заряда эталонного взрывчатого вещества, при взрыве которого совершается та же работа, что и при взрыве заряда исследуемого взрывчатого вещества массой М. В качестве эталонного вещества обычно используется аммонит 6ЖВ.

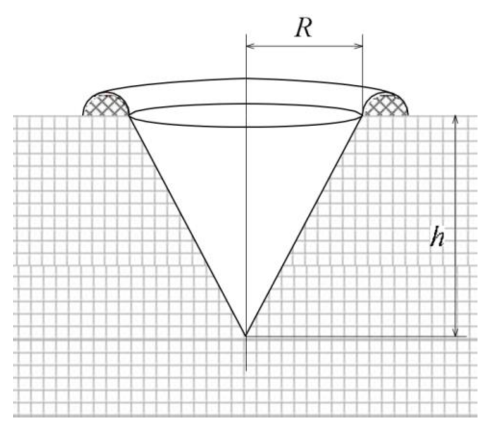


Рис. 7.5. Метод оценки работоспособности взрывчатого вещества по воронке взрыва

7.1.6. Параметры ударных волн

Оценка фугасности (работоспособности) взрывчатого вещества по измеренным параметрам ударных волн проводится двумя способами – измерением импульса фазы сжатия ударной волны или избыточного давления на ее фронте.

При измерении импульса фазы сжатия волны используются специальные приборы – импульсомеры различной конструкции (маятниковые, поршневые и т. д.). При измерении избыточного давления используется датчики давления с высоким временным разрешением, в частности, пьезоэлектрические датчики.

Кроме того, величину избыточного давления можно рассчитать по измеренной скорости ударной волны:

$$\Delta p = \frac{2p}{k+1}(u^2 - c^2) \qquad (7.11)$$

где Δp – избыточное давление;

ρ – плотность воздуха;

k – показатель адиабаты (для воздуха);

u – скорость ударной волны;

c – скорость звука в воздухе.

Для оценки фугасности взрывчатого вещества можно использовать эмпирическую формулу, полученную в результате обработки опытных данных:

$$A_B = KQ_B^{0.75}Vo^{0.25} \qquad (7.12)$$

где $Q_в$ – теплота взрыва, Дж/кг;

$V_о$ – удельный объем газообразных продуктов взрыва, (л/кг);

К – эмпирический коэффициент.

Ввиду сложности определения коэффициента К, обычно выражение (7.12) используется для нахождения относительной работоспособности. Если в качестве эталонного взрывчатого вещества взять аммонит 6ЖВ ($Q_в$ =4.32 МДж/кг, $V_о$=893 л/кг), то формула (7.12) примет вид

$$\overline{A}_B = \frac{A_B}{A_BЭ} = \left(\frac{Q_B}{4.32}\right)^{0.75}\left(\frac{v_0}{893}\right)^{0.25}$$

В литературе часто в качестве меры относительной фугасности взрывчатого вещества используется величина тротилового эквивалента, который определяется расчетным или экспериментальным путем. При этом в качестве эталонного вещества применяется тротил.

Тротиловый эквивалент – это величина, которая показывает, сколько килограммов тротила необходимо взорвать, чтобы получить такую же фугасность, как у одного килограмма исследуемого взрывчатого вещества. Если тротиловый эквивалент меньше единицы, то данное вещество мощнее тротила, и наоборот. Величина тротилового эквивалента Тэ для некоторых промышленных взрывчатых веществ приведена в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Тротиловый эквивалент промышленных взрывчатых веществ

Вещество	Угленит	Аммонит ПЖВ-2	Аммонит АП5-ЖВ	Аммонит 6ЖВ	Тротил	Аммонал скальный
$T_э$	0.39	0.57	0.65	0.81	1.00	1.08

7.2. Оценка бризантности взрывчатого вещества

Как отмечалось выше, бризантность взрывчатого вещества – это его способность к местному разрушительному действию, при котором нагружение среды осуществляется именно продуктами детонации. Бризантное действие взрывчатого вещества проявляется лишь на близких расстояниях от места взрыва, где давление и плотность энергии продуктов взрыва еще достаточно велики. Это расстояние сопоставимо с размерами самого заряда взрывчатого вещества. С удалением от места взрыва механическая эффективность резко снижается вследствие падения давления, скорости и других параметров продуктов взрыва.

Проявление бризантности – это осколочное действие боеприпасов, эффекты кумуляции, бронепробивное действие продуктов детонации и другие виды местных разрушений. Бризантность является одной из важных характеристик взрывчатого вещества, на основании которой проводится их сравнительная оценка и выбор для конкретных целей (боеприпасы, кумулятивные заряды, взрывчатые вещества для резки и обработки металлов взрывом и т. д.).

Бризантные свойства взрывчатого вещества не определяются полностью теми же параметрами, что и фугасность данного взрывчатого вещества. В частности, фугасность взрывчатого вещества возрастает с увеличением удельной теплоты взрывчатого превращения $Q_в$, удельным объемом V_o и теплоемкостью c_V газообразных продуктов взрыва.

Для оценки бризантности определяющими факторами являются другие параметры – скорость детонации D и давление детонации p. Изменение плотности заряда слабо влияет на фугасность, но зато оказывает сильное

влияние на его бризантность. Это связано с тем, что скорость и давление детонации резко возрастают с увеличением начальной плотности взрывчатого вещества. [3]

7.2.1. Теоретическая оценка бризантности

Известно несколько способов теоретической оценки бризантности, основанных на ряде физических предпосылок. Рассмотрим два способа расчета бризантности взрывчатого вещества.

В первом способе в качестве меры бризантности принимается величина скачка давления D_p на фронте волны детонации:

$$D_p = p_0 - \rho_0 \cdot r_0 uD$$

где p_0, ρ_0 – давление и плотность невозмущенного воздуха;

u – скорость разлета продуктов детонации.

Во втором способе в качестве меры бризантности используется величина импульсивной силы. В предположении, что при встрече с преградой, вследствие движения продуктов детонации к стенке, они будут уплотняться, а давление возрастать, Рюденберг предложил характеризовать бризантность величиной импульсивной силы

$$P = D_p + ru^2 \quad (7.13)$$

где ru^2-динамический напор продуктов детонации в зоне детонационной волны.

Для сильной детонационной волны (u: D; p; p_0) выполняется следующие соотношения:

$$Dp = \frac{r_0 D^2}{k-1}$$
$$ru^2 \gg \frac{r_0 D^2}{k(k-1)} = \frac{p}{k} \quad (7.14)$$

где k – показатель адиабаты продуктов детонации.

Подставляя (7.14) в (7.13), получим следующее выражение для расчета импульсивной силы:

$$P = p\frac{k-1}{k}$$

Результаты экспериментов показали, что показатель адиабаты продуктов детонации k = 3; при этом формула для расчета импульсивной силы примет вид:

$$P = \frac{4}{3}p$$

Указанные формулы являются приближенными и могут использоваться только для грубых оценок бризантности взрывчатого вещества. [2]

7.2.2. Экспериментальное определение бризантности взрывчатого вещества

При экспериментальном определении бризантности взрывчатого вещества используются различные методы. Рассмотрим наиболее распространенные методы – обжатие свинцовых столбиков и обжатие медных крешеров.

7.2.2.1. Обжатие свинцовых столбиков

Метод обжатия свинцовых столбиков был предложен Гессом в 1876 г. и является наиболее распространенным и простым методом испытания взрывчатых веществ на бризантность (рис. 7.6). Для испытаний применяется свинцовый столбик 2 диаметром 40 мм и высотой 60 мм, который вертикально установлен на массивной стальной плите 1. На столбик помещают стальную пластину диаметром 41 мм и высотой 10 мм, на которой установлен заряд взрывчатого вещества диаметром 40 мм, массой 50 г в бумажной оболочке. Заряд снабжен капсюлем-детонатором 5. При взрыве вещества столбик деформируется. Мерой бризантности является величина

$$\alpha = \frac{\Delta h}{h_k} = \frac{\Delta h}{(h_0 - \Delta h)}$$

Где $\Delta h=h_0-h_k$;

h_0, h_k – начальная и конечная высота столбика.

Функция α учитывает увеличение сопротивления столбика по мере его

обжатия. В табл. 7.4 приведены величины Δh и α, характеризующие бризантность, для некоторых взрывчатых веществ.

Таблица 7.4

Значения бризантности для различных взрывчатых веществ при плотности 1 г/см^3

Взрывчатое вещество	Аммонит 6ЖВ	Тротил	Детонит М	Аммонит скальный
Δh	14	16	17	18
a	0.305	0.364	0.396	0.430

С увеличением плотности заряда (при той же массе) величина Δh линейно возрастает. Величина обжатия столбика зависит от скорости детонации для данного вещества, которая возрастает с измельчением компонентов и увеличением их гомогенности.

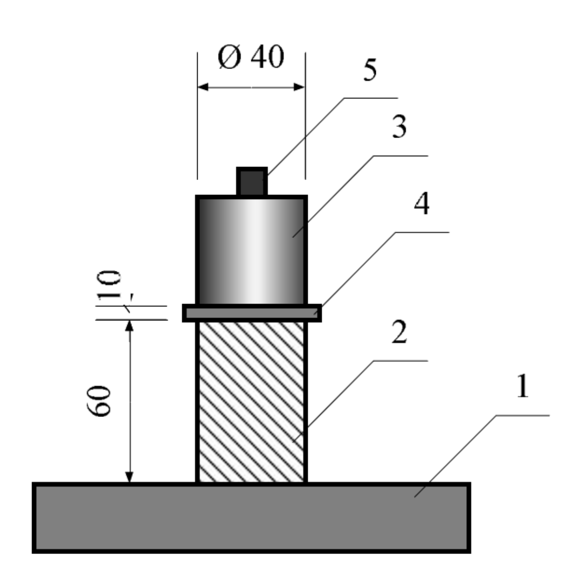


Рис. 7.6. Проба Гесса: 1 – стальная плита; 2 – свинцовый столбик; 3 – заряд взрывчатого вещества; 4 – стальные пластины; 5 – детонатор

7.2.2.2. Обжатие медных крешеров

Данный метод предложен Кастом в 1893г. Схема бризантометра Каста приведена на рис. 7.7. На стальное основание 1 установлен полый стальной цилиндр 2 с притертым стальным поршнем 3 массой 680 г. На поршне имеется стальная накладка 4 толщиной 20 мм и массой 320 г, покрытая для защиты от

непосредственного действия продуктов взрыва свинцовым диском 5 толщиной 4 мм. Заряд взрывчатого вещества 7 диаметром 20 мм и высотой 70 мм снабжен капсюлем-детонатором 8. Под поршнем установлен медный крешер 6 диаметром 7 мм и высотой 10.5 мм.

При подрыве заряда поршень получает динамический удар и обжимает крешер. При этом его высота уменьшается на величину $\Delta h = h_0 - h_k$. Величина обжатия Δh служит мерой бризантности исследуемого взрывчатого вещества. Результаты испытаний для некоторых веществ приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Результаты исследования бризантности методом обжатия медных крешеров

Взрывчатое вещество	Пироксилин	Тротил	Динамит	Нитроглицерин
Δh, мм	3.0	3.6	3.8	4.9

Сравнение результатов пробы Гесса и метода обжатия медных крешеров показали их идентичность (разброс результатов не превышает 2–4%).

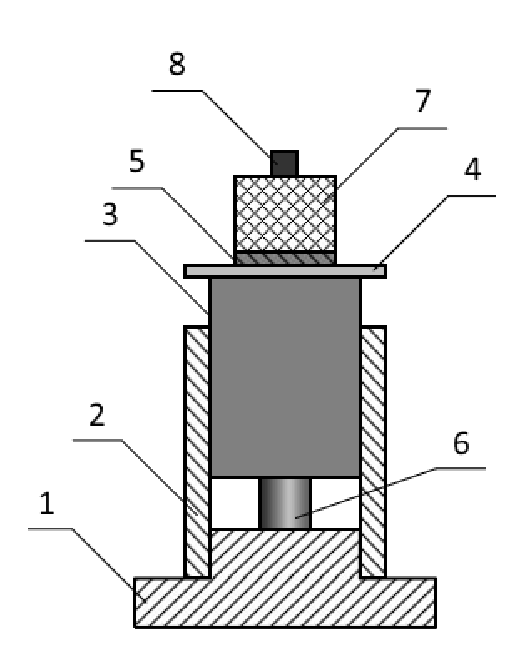


Рис. 7.7. Проба Каста: 1 – стальное основание; 2 – цилиндр; 3 – поршень; 4 – стальная накладка; 5 – свинцовый диск; 6 – крешер; 7 – заряд взрывчатого вещества; 8 – детонатор

Следует отметить, что по отдельности бризантные или фугасные формы работы взрыва на практике встречаются редко. В большинстве случаев работа

взрыва носит комбинированный характер – фугасно-бризантный. При этом реальное время совершения работы взрыва, то есть время отбора энергии от продуктов взрыва, при комбинированном воздействии, больше, чем при его бризантном действии ($10^{-6}\div10^{-5}$ с), но меньше, чем при фугасном действии взрыва ($10^{-4}\div10^{-3}$ с). [2]

7.3. Расчёт характеристик взрыва

Основным поражающим действием взрывчатых веществ является ударная волна. Поэтому для определения поражающего действия взрывчатого вещества необходимо рассчитать избыточное давление взрыва

$$\Delta p = p - p_0 \qquad (7.15)$$

где p – давление на фронте ударной волны;

p_0 – давление невозмущенного воздуха – атмосферное давление (101кПа).

Величина Δp зависит от типа взрывчатого вещества, массы взорванного заряда, расстояния от центра взрыва и характера подстилающей поверхности.

Расчет величины избыточного давления Δp проводится в два этапа. На первом этапе находится приведенный радиус зоны взрыва по формуле

$$\bar{R} = \frac{R}{\sqrt[3]{2KMT_э}} \qquad (7.15)$$

где R – расстояние от центра взрыва, м;

M – масса заряда, кг;

K – коэффициент, учитывающий характер подстилающей поверхности;

$T_э$ – тротиловый эквивалент взрывчатого вещества.

В табл. 7.6 приведены значения коэффициента K для разных типов подстилающих материалов.

Таблица 7.6

Значения коэффициента К для разных материалов

Материал подстилающей поверхности	Коэффициент К
Металл	1.00
Бетон	0.95
Дерево	0.80
Грунт	0.60

Тротиловый эквивалент, как было показано выше, – это отношение массы взрывчатого вещества к массе тротила, создающей одинаковое поражающей действие. При Тэ < 1 взрывчатое вещество обладает более сильным разрушающим действием, чем тротил (на один килограмм взрывчатого вещества); при Тэ = 1 взрывчатое вещество имеет такую же разрушающую силу, как и тротил; при Тэ > 1 взрывчатое вещество будет производить меньшее разрушающее воздействие, чем тротил. В табл. 7.3 были приведены значения тротилового эквивалента для промышленных взрывчатых веществ. В табл. 7.7 приведены значения тротилового эквивалента для некоторых боевых взрывчатых веществ.

Таблица 7.7

Значение тротилового эквивалента для боевых взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Тэ
Порох	0.66
Аммонал	0.99
Тротил	1.00
Тетрил	1.15
Гексоген	1.30
ТЭН	1.39
Тритонал	1.53

На втором этапе по рассчитанному значению приведенного радиуса $\bar{R}$ (7.16) рассчитывается величина избыточного давления Δp. При этом зависимости от величины $\bar{R}$ используются разные формулы. Для значений $\bar{R} \leq 6.2$ расчет избыточного давления взрыва проводится по формуле:

$$\Delta p = \frac{7}{3 * \left(\sqrt{1 + \bar{R}^3} - 1\right)} \text{, кПа} \qquad (7.17)$$

Для значений $\overline{R} > 6.2$ расчетная формула для избыточного давления взрыва имеет вид:

$$\Delta p = \frac{70}{\overline{R}}\left(\sqrt{\lg\overline{R} - 0.332}\right)^{-1}, кПа \qquad (7.18)$$

Используя рассчитанные значения избыточного давления взрыва D_p, можно провести оценку степени разрушения, производимого взрывом. При оценке поражающего действия взрывчатого вещества выделяют четыре зоны разрушения объектов, характеристики которых приведены в табл. 7.8.

Таблица 7.8

Зоны разрушения объектов при разных значениях избыточного давления взрыва

Зона разрушения	Δр, кПа
Полное разрушение	Более 50
Сильные разрушения	30 - 50
Средние разрушения	20 - 30
Слабые разрушения	10 - 20

Для оценки степени разрушения зданий и сооружений при конкретном взрыве можно использовать табл. 7.9, в которой представлены предельные значения избыточного давления взрыва Δр, вызывающие различные степени разрушения.

Таблица 7.9

Значения предельного избыточного давления, вызывающие различные разрушения зданий и сооружений

Δр, кПа	Разрушение	Δр, кПа	Разрушение	Δр, кПа	Разрушение
0.5 ÷ 3.0	Частичное разрушение остекления	12	Разрушение перегородок, оконных рам	30	Разрушение кирпичных и блочных стен
3 ÷ 7	Полное разрушение остекления	15	Разрушение перекрытий	90	Разрушение железобетонных конструкций

Рассмотрим порядок расчета избыточного давления взрыва на следующем примере.

Требуется определить поражающее действие при взрыве заряда тротила массой 100 кг на расстоянии от здания R = 2 м на открытом грунте.

Вначале определим избыточное давление взрыва Δp при взрыве тротила по формуле (7.16). Коэффициент K для открытого грунта находим по табл. 7.6. Он составляет 0.60. Тротиловый эквивалент для тротила $T_э = 1$ (табл. 7.7).

$$\overline{R} = \frac{R}{\sqrt[3]{2KMT_э}} = \frac{2}{\sqrt[3]{2 \cdot 0.60 \cdot 100 \cdot 1}} = \frac{2}{\sqrt[3]{120}} \frac{2}{4.93} = 0.406$$

Поскольку $\overline{R} < 6.2$, то для расчета избыточного давления используем формулу (7.17):

$$\Delta p = \frac{7}{3}\left(\sqrt{1 + \overline{R^3}} - 1\right)^{-1} = \frac{7}{3}(\sqrt{1 + 0.406^3} - 1)^{-1} = 71.88 \text{ кПа}$$

Теперь по табл. 7.8 находим, что при взрыве 100 кг тротила образуется зона полного разрушения.

По табл. 7.9 можно определить степень разрушения сооружений. При избыточном давлении взрыва D_p = 71.88 кПа будет происходить полное разрушение остекления перегородок, оконных рам, перекрытий, кирпичных и блочных стен, но разрушения железобетонных конструкций не произойдёт. [2]

8. ВЗРЫВЫ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Если горючие газы и пары не смешаны с воздухом и находятся в закрытом баллоне или аппарате, то они гореть не способны, так как отсутствует окислитель – кислород воздуха. В технологических процессах, связанных с производством или применением горючих газов и жидкостей, может происходить образование смесей газов и паров жидкости с воздухом. Такие смеси представляют опасность в отношении возникновения пожара и взрыва. В качестве примеров можно привести взрывы газов в помещении при незакрытом кране газовой плиты, взрывы при испарении бензина в закрытом помещении и т. д.

В процессе распространения горения газовая смесь делится на две части: сгоревший газ и несгоревшая смесь, а их граница называется фронтом пламени. Фронт пламени — узкая реакционная зона распространяющегося пламени, в которой происходит горение. Толщина фронта пламени при нормальном атмосферном давлении составляет десятые доли миллиметров, достигая иногда 1–2 мм [6].

Основные признаки смеси газов:

- гомогенность, т. е. внутри системы нет макроскопических частей (подсистем), отделенных друг от друга поверхностями раздела;
- физическая однородность, т. е. состав и физические свойства системы одинаковы для всех ее макроскопических частей, равных по объему;
- все компоненты смеси находятся в одной фазе (агрегатном состоянии);
- термодинамические параметры смеси (T, $V_{см}$) связаны между собой уравнением состояния, общий вид которого: $F(P_{см}, V_{см}, T) = 0$, здесь: $P_{см}, V_{см}, T$ - температура, удельный объем и температура смеси.
- компоненты смеси не вступают между собой в химические реакции, т. е. представляют механическую смесь;

– каждый газ смеси распределяется равномерно по всему объему смеси $W_{см}$, сохраняя свои свойства;

– все газы смеси имеют в состоянии равновесия одинаковую температуру, равную температуре смеси Т;

– каждый газ смеси подчиняется уравнению состояния, аналогичному уравнению состояния смеси. При этом все газы, входящие в смесь, в зависимости от плотности смеси считаются либо реальными, либо идеальными.

8.1. Взрывчатые смеси

При горении газов и паров горючих жидкостей в воздухе различают два режима горения – диффузионный и кинетический. Процесс горения, скорость которого зависит от скорости диффузии паров или газов и воздуха, называется диффузионным. Такой режим наблюдается, если пар или газ выпускать из баллона в атмосферу и в месте выхода поджечь. В диффузионном режиме горят пары керосина, выходящие из горелки примуса, парафиновая свеча, газ, выходящий из горелки газовой печи, газ, выходящий из трубы при разрыве газопровода и т. д.

Если газ предварительно перемешан с воздухом, то основное значение играет не скорость диффузии (смешения) компонентов горючей смеси, а скорость химических реакций. При этом скорость реакции возрастает с увеличением содержания воздуха в смеси и может достигать большой величины. Так, для смеси водород-воздух скорость горения достигает (5–6) м/с. Сгорание смеси с такой скоростью приводит к выделению значительного количества теплоты в единицу времени и нагреву продуктов сгорания до высокой температуры. Если горение происходит в закрытом помещении или аппарате, то расширение газов при нагревании вызывает резкое повышение давления, то есть взрыв. Поэтому смеси горючих паров и газов с воздухом относятся к взрывчатым смесям.

Для химического превращения таких смесей в виде взрыва необходимо выполнение следующих основных условий:

– крайняя быстрота перехода начальной смеси в продукты горения;

– обязательное наличие газообразных продуктов сгорания;

– обязательное выделение теплоты при реакции взрывчатого превращения.

Источники, вызывающие взрыв, могут быть самыми разнообразными – открытое пламя, искра, накаленное тело и другие энергетические воздействия.

8.2. Концентрационные пределы

В связи с широким внедрением в промышленности, на транспорте и в быту углеводородных жидкостей и газообразных топлив участились пожары, связанные с их возгоранием, а также с возгоранием газовоздушных смесей (ГВС), образующихся при разгерметизации хранилищ, емкостей, содержащих эти вещества в сжиженном состоянии (при последующем их испарении) либо в газообразном под давлением, и при авариях. Концентрация горючего в этих смесях может быть в пределах от долей процента до 100 %. Однако не все эти концентрации являются опасными с точки зрения возникновения пожара и взрыва. Но важно знать условия, то есть те концентрации, при которых смесь становится такой опасной [5].

Рассмотрим смесь оксида углерода СО с воздухом (рис. 8.1). Слева – шкала объемной концентрации горючего (СО), справа – окислителя (воздуха). Если смесь содержит менее 12.5 % СО, то она не воспламеняется мощной электрической искрой. Только при 12.5 % СО в смеси происходит ее воспламенение и горение со скоростью взрыва. Концентрация пара горючей жидкости или газа в воздухе, ниже которой горючая смесь не способна взрываться, но выше которой способна гореть со взрывом, называется нижним пределом взрыва (НПВ).

Смесь любого газа или пара при нижнем пределе взрыва содержит избыток воздуха. Так, для оксида углерода коэффициент избытка воздуха

(отношение количества воздуха в топливно-воздушной смеси к количеству воздуха, теоретически необходимому для полного сгорания топлива, содержащегося в этой смеси) α = 2.6, для сероуглерода α = 6.9, для метана α = 2 и т.д. Следовательно, предельная смесь, имея недостаток горючего и избыток воздуха, обладает низкой теплотворной способностью, малой скоростью распространения пламени, низкой температурой взрыва и небольшим взрывным давлением. Сила взрыва при этом невелика.

Концентрация, соответствующая нижнему пределу взрыва, у насыщенных паров над жидкостью образуется всегда при температуре вспышки жидкости. При увеличении концентрации CO выше нижнего предела взрыва получаются взрывчатые смеси с большей силой взрыва, так как они содержат больше горючего и обладают большей теплотворной способностью и температурой взрыва.

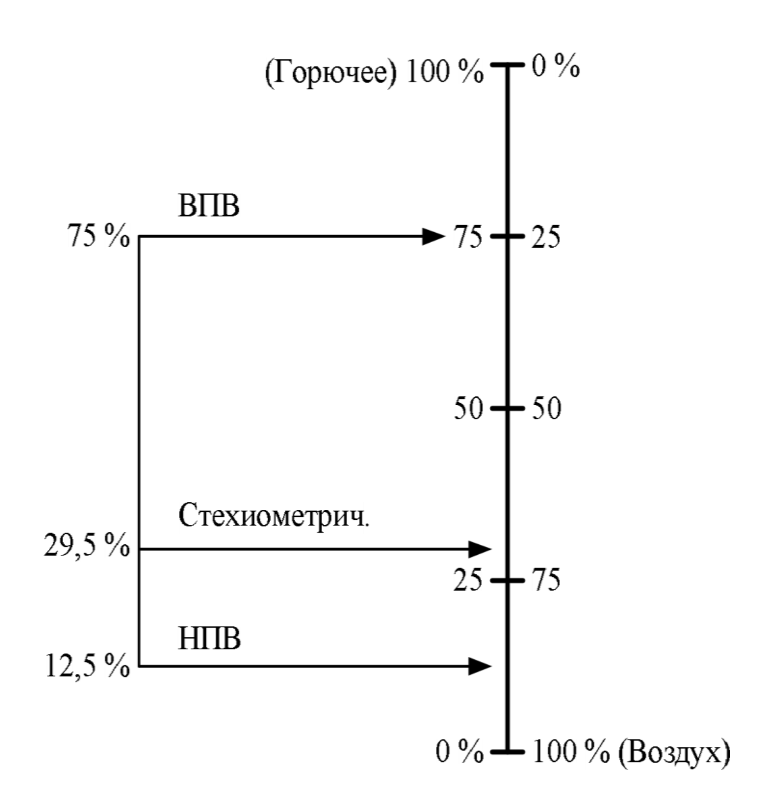


Рис. 8.1. Концентрационные пределы взрыва для смеси CO с воздухом

Увеличение силы взрыва (взрывного давления) происходит теоретически до стехиометрической смеси (α = 1). При этом количество

воздуха и горючего точно соответствует реакции горения. Для угарного газа реакция горения записывается в виде:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Концентрация СО, соответствующая стехиометрической (не содержит в избытке ни горючий компонент, ни окислитель. Состав такой смеси полностью отвечает уравнению химической реакции горения), равна 29.5 % (количество воздуха 70.5 %). При дальнейшем повышении концентрации СО выше стехиометрической, сила взрыва смесей будет уменьшаться в результате недостатка воздуха. При 75 % содержания угарного газа, смесь теряет способность воспламеняться.

Та наибольшая концентрация газа или пара, ниже которой происходит взрыв, а выше которой смесь не способна воспламеняться, называется верхним пределом взрыва (ВПВ). Верхние концентрационные пределы взрываемости пыли достаточно велики, и на практике достичь их в производственных помещениях можно только при возникновении нештатных ситуаций или неправильных действиях обслуживающего персонала [4]. Область между нижним и верхним пределом взрыва называется промежутком взрыва. Зная промежуток взрыва, можно определить области безопасных концентраций. Для оксида углерода эти области лежат в пределах (0–12.5) % и (75–100) %. Наличие областей безопасных концентраций позволяет в процессе хранения и применения горючих жидкостей поддерживать такой режим по температуре и давлению, чтобы концентрация паров была выше или ниже промежутка взрыва. Причиной прекращения распространения пламени на нижнем пределе и верхнем пределе взрыва являются теплопотери из пламени за счет излучения, которые зависят от температуры и состава смеси.

Данные о НКП и ВКП используют при расчете взрывобезопасных концентраций газов, паров и пылей внутри технологического оборудования, трубопроводов, при проектировании вентиляционных систем, а также при расчете предельно допустимых взрывобезопасных концентраций газов, паров

и пылей в воздухе рабочей зоны с потенциальными источниками зажигания в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.010–76.

Данные о НКП применяют при определении категории производств по пожаровзрывоопасности в соответствии с требованиями Строительных норм и правил на проектирование производственных зданий, сооружений, утвержденных Госстроем СССР [5].

8.3. Экспериментальное определение концентрационных пределов взрыва

Концентрационные пределы взрыва выражаются в процентной концентрации горючего газа или пара горючей жидкости в смеси с воздухом. Однако на практике использование концентрации затруднительно, так как ее трудно измерить.

При обследовании предприятий обычно чаще всего приходится сталкиваться с легковоспламеняющимися жидкостями. В этом случае более удобно пользоваться пределами взрыва, выраженными через температуру жидкости. Температура жидкости обычно известна и может быть легко измерена, а концентрация насыщенных паров прямо связана с температурой.

Нижний температурный предел взрываемости обозначают температурой жидкости, при которой образуется концентрация паров, соответствующая нижнему пределу взрыва. Аналогично – верхний температурный предел обозначают значением температуры, при котором концентрация паров соответствует верхнему пределу взрыва. Например, для метилового спирта нижний температурный предел взрываемости равен + 8 °С, а верхний + 32 °С. При всех температурах в диапазоне (8÷32) °С концентрации метилового спирта являются взрывчатыми [2].

Схема прибора для измерения пределов взрыва приведена на рис. 8.2. Он состоит из взрывного сосуда 1, в который наливается горючая жидкость 2. Сосуд помещается в термостат 3 с нагревателем 4. Температура термостата и, соответственно, горючей жидкости измеряется датчиком 5. Через электроды 6

в сосуд подается электрическая искра. Изменяя температуру в термостате, подают искру на электроды и находят, таким образом, нижний и верхний пределы взрыва для данной жидкости. Если смесь взрывчатая, то появляется пламя, распространяющееся от контактов; если же она не взрывчатая, то пламя не появляется.

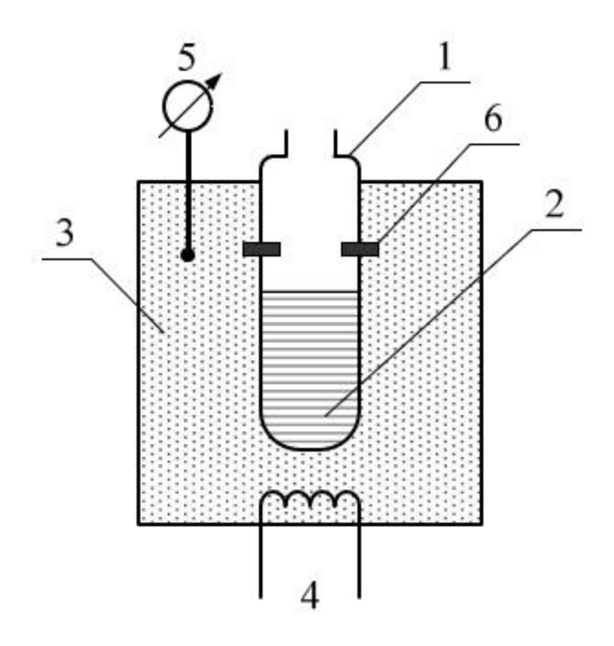


Рис. 8.2. Схема прибора для измерения концентрационных пределов взрыва:
1 – взрывной сосуд; 2 – горючая жидкость; 3 – термостат;
4 – нагреватель; 5 – датчик температуры; 6 – электроды.

В табл. 8.1. приведены температуры некоторых жидкостей, при которых они образуют концентрации паров, равные нижнему и верхнему пределам взрыва.

Таблица 8.1.

Нижний и верхний пределы взрыва для некоторых жидкостей

Жидкость	Нижний предел взрыва, °C	Верхний предел взрыва, °C
Бутиловый спирт	+34.6	+62
Метиловый спирт	+8	+32
Скипидар	+36	+62
Бензол	-13	+12

8.4. Расчетное определение концентрационных пределов взрыва

Для определения пределов взрыва применяются эмпирические формулы, полученные обработкой экспериментальных данных для различных горючих веществ.

Нижний предел взрыва (НПВ) рассчитывается по формуле:

$$НПВ = \frac{100}{4.76 \cdot (N-1)+1}, \text{ объем. \%} \quad (8.1)$$

Верхний предел взрыва (ВПВ) рассчитывается по формуле:

$$ВПВ = \frac{4 \cdot 100}{4.76 \cdot N+4}, \text{ объем. \%} \quad (8.2)$$

Здесь N – количество атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы горючего компонента смеси.

В качестве примера определим пределы взрыва смеси воздуха и пентана.

1. Запишем уравнение реакции горения пентана C_5H_{12}:

$$C_5H_{12} + 8O_2 = 5CO_2 + 6H_2$$

2. Найдем количество атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы пентана:

$$N = 8 \cdot 2 = 16$$

3. Найдем нижний предел взрыва рассматриваемой смеси по формуле (8.1):

$$НПВ = \frac{100}{4.76 \cdot (16-1)+1} = \frac{100}{72.4} = 1.38 \text{ объем.\%}$$

4. Найдем верхний предел взрыва рассматриваемой смеси по формуле (8.2):

$$ВПВ = \frac{4 \cdot 100}{4.76 \cdot 16+4} = \frac{400}{80.16} = 4.99 \text{ объем.\%}$$

Таким образом, для пентано-воздушной смеси нижний предел взрыва достигается при содержании 1.4 объем. % пентана, а верхний предел взрыва – при 5.0 объем. % пентана.

Часто при решении вопросов безопасности вентиляционных установок, сушилок, мешалок и других аппаратов требуется определить пределы взрыва

смеси, состоящей из нескольких горючих компонентов. Для нахождения нижнего и верхнего предела взрыва таких смесей используются следующие формулы:

$$\text{НПВ} = \frac{100}{\frac{V_1}{H_1}+\frac{V_2}{H_2}+\ldots+\frac{V_n}{H_n}}, \text{ объем. \%.} \quad (8.3)$$

$$\text{ВПВ} = \frac{100}{\frac{V_1}{B_1}+\frac{V_2}{B_2}+\ldots+\frac{V_n}{B_n}}, \text{ объем. \%.} \quad (8.4)$$

V_1, V_2, … V_n – концентрации горючих компонентов, объем. %.

H_1, H_2, … H_n – нижние пределы взрыва входящих в смесь компонентов, объем. %.

B_1, B_2, … B_n – верхние пределы взрыва, входящих в смесь компонентов, объем. %.

При этом $V_1 + V_2 + \ldots + V_n = 100\%$

При расчете пределов взрыва смеси, выраженных в массовых долях горючих компонентов (масс. %), значения V_1, V_2, … V_n в формулах (8.3), (8.4) заменяются на значения их массовых долей z_1, z_2, …, z_n.

При этом $z_1 + z_2 + \ldots + z_n = 100\%$

В качестве примера определим пределы взрыва смеси паров ацетона и этилового спирта с воздухом, если в 1 м^3 смеси находится 32 г ацетона и 25 г этилового спирта.

1. Найдем процентное содержание горючих компонентов, выраженное в массовых долях.

Содержание ацетона:

$$z_1 = \frac{32 \cdot 100}{32 + 35} = 56.1 \text{ масс.\%}$$

Содержание этилового спирта:

$$z_2 = \frac{25 \cdot 100}{32 + 35} = 43.9 \text{ масс.\%}$$

2. Найдем из таблиц нижние пределы взрыва компонентов.

Для ацетона $\text{НПВ} = H_1 = 1.6$ объем. %

Для спирта $\text{НПВ} = H_1 = 2.6$ объем. %

3. Найдем нижний предел взрыва рассматриваемой смеси по формуле (8.3):

$$\text{НПВ} = \frac{100}{\frac{z_1}{H_1} + \frac{z_2}{H_2}} = \frac{100}{\frac{56.1}{1.6} + \frac{43.9}{2.6}} = \frac{100}{35.06 + 16.88} = 1.92 \text{ объем. \%}.$$

Найдем из таблиц верхние пределы взрыва компонентов.

Для ацетона $\text{ВПВ} = B_1 = 13 \text{ объем. \%}$

Для спирта $\text{ВПВ} = B_2 = 19 \text{ объем. \%}$

4. Найдем верхний предел взрыва рассматриваемой смеси по формуле (8.4):

$$\text{ВПВ} = \frac{100}{\frac{z_1}{B_1} + \frac{z_2}{B_2}} = \frac{100}{\frac{56.1}{13} + \frac{43.9}{19}} = \frac{100}{4.31 + 2.31} = \frac{100}{6.62} = 15.1 \text{ объем. \%}.$$

Таким образом, для смеси паров ацетона и этилового спирта с воздухом нижний предел взрыва достигается при содержании 1.9 объем. % горючих паров, а верхний предел взрыва – при 15.1 объем. %.

Значения пределов взрыва смесей нескольких горючих компонентов с воздухом находятся между значениями пределов взрыва отдельных горючих компонентов, входящих в смесь.

8.5. Расчет температуры и давления взрыва

Для каждой горючей смеси газов существуют две теоретические температуры взрыва – при постоянном давлении T_p и постоянном объеме T_V, причем всегда $T_p < T_V$. Это связано с тем, что удельная теплоемкость при постоянном давлении больше удельной теплоемкости при постоянном объеме ($c_p > c_V$). Температура T_p соответствует взрыву на открытом воздухе, а T_V – взрыву в замкнутом объеме или помещении. Расчет температур взрыва T_p и T_V базируется на уравнениях теплового баланса:

$$Q = T_p\left(V_1 \cdot c_{p_1} + V_2 \cdot c_{p_2} + \cdots + V_n \cdot c_{p_n}\right) \tag{8.5}$$

$$Q = T_V\left(V_1 \cdot c_{V_1} + V_2 \cdot c_{V_2} + \cdots + V_n \cdot c_{V_n}\right) \tag{8.6}$$

Здесь Q – теплота горения вещества;

c_{p_i}, c_{V_i}, V_i– удельные теплоемкости и объемные доли компонентов, входящих в продукты взрыва.

Значения теоретической температуры взрыва рассчитываются с помощью уравнений теплового баланса (8.5), (8.6):

$$T_p = \frac{Q}{\sum_{i=1}^{n} V_i c_{p_i}} \ ; T_V = \frac{Q}{\sum_{i=1}^{n} V_i c_{V_i}}$$

Разность между теоретической и действительной температурой взрыва значительно меньше, чем соответствующая разность между температурами горения. Это связано с тем, что при взрыве процесс протекает при условиях, близких к адиабатическим. При этом ввиду того, что процесс взрыва протекает чрезвычайно быстро, потери теплоты в окружающую среду малы.

Давление при взрыве смеси горючих газов с воздухом в замкнутом объеме зависит от температуры взрыва и отношения числа молекул продуктов горения к числу молекул во взрывчатой смеси. При взрыве газовых смесей избыточное давление обычно не превышает 1 МПа. При замене воздуха во взрывчатой смеси на кислород давление при взрыве резко увеличивается за счет увеличения температуры горения. Это связано с тем, что значительное количество теплоты затрачивается на нагрев инертного газа – азота, входящего в состав воздуха. При замене воздуха на кислород давление взрыва для большинства горючих веществ увеличивается от 1 МПа до (1.5÷2) МПа.

Для расчета давления взрыва используется формула:

$$P_B = P_0 \frac{T_B}{T_0} \cdot \frac{m}{n} \tag{8.7}$$

Где T_0 – начальная температура смеси, К.

$T_в$ – температура взрыва, К (в зависимости от условий взрыва в качестве температуры взрыва используются либо T_p либо T_V).

P_0 и $P_в$ – начальное давление среды и давление при взрыве, МПа.

m – число молекул в химической формуле исходной взрывчатой смеси.

n – число молекул в химической формуле продуктов взрыва.

В качестве примера определим давление при взрыве окиси углерода на открытом воздухе при следующих условиях:

$$P_0 = 0.1 \text{ МПа};\ T_0 = 293 \text{ К (или } + 20℃);\ T_в = T_р = 2416 \text{ К}$$

1. Найдем значения m и n в соответствии с протекающей реакцией:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

При этом m = 3, n = 2, так как взрывчатая смесь содержит две молекулы CO и одну молекулу кислорода, а продукты взрыва содержат две молекулы CO_2.

2. Определим давление взрыва по формуле (8.7):

$$P_В = 0.1 \cdot \frac{2416}{293} \cdot \frac{3}{2} = 1.237 \text{ МПа}$$

Таким образом, при взрыве смеси воздуха с угарным газом на открытом воздухе развивается давление $P_В = 1.237$ МПа

9. ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ ПЫЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

Пыль относится к аэрозольным системам с диаметром частиц более 10 мкм (0,01 мм). Известно, что любое твердое вещество образует пыль разной влажности и размеров частиц. Оба эти качества определяют его воспламенение: чем суше и меньше размеры частиц пыли, тем легче она воспламеняется и взрывается [4].

По степени взрывной опасности всю пыль делят на четыре класса:

I — наиболее взрывоопасные пыли с нижним пределом воспламенения до 15 г/м^3 (пыли крахмала, пшеничной муки, серы, торфа и др.);

II — взрывоопасные пыли с нижним пределом воспламенения от 16 до 65 г/м^3 (пыли алюминия, древесной муки, каменного угля, сахара, сена, сланца и др.);

III — пожароопасные пыли с нижним пределом воспламенения выше 65 г/м^3 и температурой воспламенения соответственно до 250 °С;

IV — пожароопасные пыли с нижним пределом воспламенения выше 65 г/м^3 и температурой воспламенения более 250 °С. Верхние концентрационные пределы взрываемости пыли достаточно велики, и на практике достичь их в производственных помещениях можно только при возникновении нештатных ситуаций или неправильных действиях обслуживающего персонала [6] .

Пыль, взвешенная в воздухе или другом газе, называется аэрозолем. Пыль, осевшая на стенках и потолках помещений, поверхностях труб, оборудования и других предметов, называется аэрогелем. Закономерности горения и взрыва аэрозоля и аэрогеля отличаются. Наибольшую опасность в отношении взрыва представляют аэрозоли, однако аэрогели также могут самовозгораться и приводить к пожарам.

9.1. Химическая активность пыли

Химическая реакция между газообразным веществом и раствором, между раствором и твердым веществом, между газом и твердым веществом – гетерогенная реакция – протекает на поверхности твердых частиц. Скорость

такой реакции зависит от величины поверхности соприкасающихся реагирующих веществ. При измельчении вещества в пыль резко увеличивается его удельная поверхность и, соответственно, скорость горения. Например, один килограмм угля сгорает в течение пяти минут, а один килограмм угольной пыли – в течение одной секунды.

Многие металлы, например алюминий, магний, цинк в компактном состоянии не способны гореть; находясь же в воздухе в виде пыли они горят со скоростью взрыва. Порошки железа и свинца могут самовозгореться при распыливании в воздухе. Алюминиевая пудра обладает способностью самовозгораться в состоянии аэрогеля.

Кроме изменения химической активности твердого тела в процессе его измельчения изменяется также его абсорбционная способность. Объем абсорбированного газа всегда превышает объем абсорбировавшей его пыли. Например, 1 м^3 пылеугольной газовзвеси может содержать 0.9 м^3 абсорбированного воздуха, и только 0.05 м^3 сажевых частиц. При этом объем абсорбированного воздуха в 19 раз больше объема абсорбировавшей его смеси. Наличие на поверхности пыли абсорбированного кислорода содействует окислительным процессам при повышенных температурах и ускоряет подготовку пыли к горению. Объем кислорода, абсорбированного пылью, недостаточен для ее полного сгорания, но обеспечивает протекание начальных процессов окисления.

9.2. Температура самовоспламенения пыли

Любая пыль в зависимости от ее состояния имеет две температуры самовоспламенения: $T_{*аз}$ – для аэрозоля и $T_{*аг}$ – для аэрогеля. При этом аэрозоль имеет температуру самовоспламенения значительно более высокую, чем аэрогель

$T_{*аз} >> T_{*аг}$.

Таким образом, аэрогель воспламеняется при нагревании быстрее, чем аэрозоль. Аэрогель представляет собой скопление осевших из воздуха

твердых частиц горючего вещества на подстилающей поверхности, например, на стенах и потолке здания, на трубопроводах и других поверхностях. Более низкая, по сравнению с аэрозолем, температура самовоспламенения аэрогеля объясняется наличием благоприятных условий протекания реакции окисления (более низкие тепловые потери из зоны горения). При переходе аэрогеля в аэрозоль расстояние между частицами увеличивается, что приводит к повышению тепловых потерь в процессе окисления. Это ведет к повышению температуры самовоспламенения.

Температура самовоспламенения зависит от дисперсности аэрозольных частиц. Чем меньше размер частиц, тем ниже его температура самовоспламенения. Например, мелкодисперсная древесная мука имеет значение $T_{*аг}$ = 277 °С, а для крупнодисперсных древесных опилок величина $T_{*аг}$ = 350 °С. Значения температуры самовоспламенения некоторых аэрозолей приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Температура самовоспламенения некоторых аэрозолей

Аэрозоль	T*аз, °С
Сахар	500
Древесная мука	610
Какао	620
Пшеничная мука	620
Крахмал	630
Чай	640
Табак	680
Алюминиевая пудра	925

Таким образом, для всех практически встречающихся пылей величина $T_{*аз}$ лежит в диапазоне (500÷900) °С, что примерно в 1.7–2.2 раза выше диапазона температур самовоспламенения аэрогелей.

9.3. Распространение горения в пылевых смесях

При воспламенении в одной точке пламя с определенной скоростью будет распространяться по всему объему, занятому пылевоздушной смесью. Процесс горения происходит в тонком слое, который называется фронтом пламени (рис. 9.1). Пылевоздушная смесь перед фронтом пламени нагревается из зоны горения с температурой $T_г$ за счет передачи тепла из нее путем теплопроводности и излучения. В зоне прогрева происходит нагревание пыли, ее разложение или испарение и медленное окисление. Скорость распространения фронта пламени в пылевоздушной смеси зависит от дисперсности частиц. Чем крупнее частицы пыли, тем меньше скорость нагрева смеси, так как удельная поверхность аэрозольной системы при этом невелика. Это ведет к уменьшению выделения газообразных (летучих) веществ и, соответственно, скорости горения.

Принято считать, что скорость горения пыли обратно пропорциональна квадрату размера частицы ($u \sim D^{-2}$). Например, для угольной пыли с диаметром частиц более (100÷175) мкм, пламя по смеси не распространяется. Таким образом, добавление крупных частиц в пыль может повысить ее взрывобезопасность.

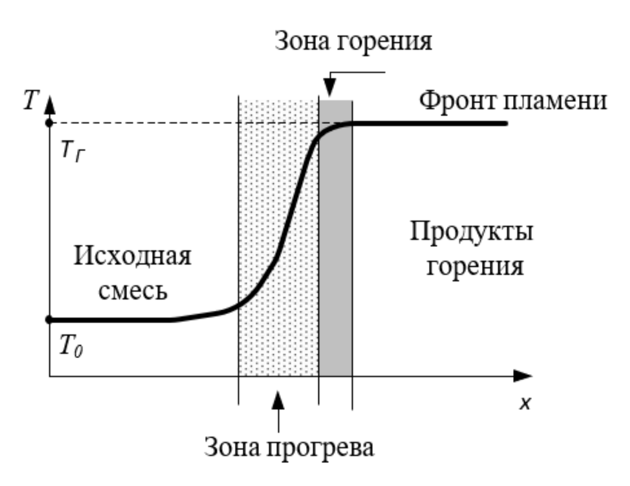


Рис. 9.1. Схема фронта пламени пылевоздушной смеси

Скорость распространения пламени зависит от концентрации пыли. Наибольшая скорость наблюдается, если состав пылевоздушной смеси

превышает стехиометрический. На рис. 9.2 приведена зависимость скорости распространения пламени от концентрации торфяной пыли.

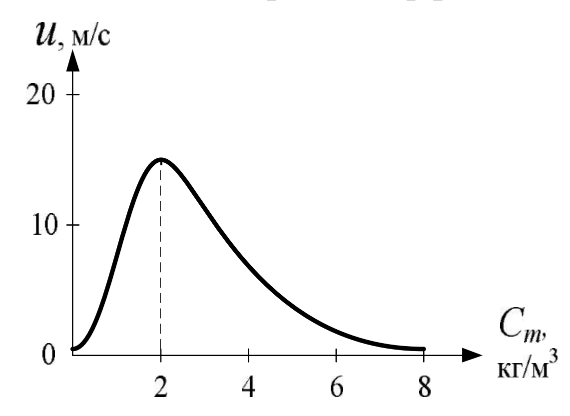


Рис. 9.2. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации торфяной пыли

Как видно из приведенного графика, скорость распространения пламени достигает значений u = (16÷26) м/с при значениях массовой концентрации пыли C_m = (1.2÷2.8) кг/м^3 (стехиометрическая концентрация C_m=0.2 кг/м^3). Для каменноугольной пыли максимальная скорость распространения пламени u = (10÷15) м/с достигается при C_m= (0.5÷0.6) кг/м^3 (стехиометрическая концентрация C_m= 0.125 кг/м^3).

В большинстве случаев не происходит полного сгорания пыли; в процессе горения принимает участие только (20÷40) % вещества пыли. При взрыве пыли сгорают в основном газообразные продукты, выделившиеся при разложении горючего вещества, а твердый остаток (каркас) сгорать не успевает.

Скорость распространения пламени в пылевоздушном облаке зависит также от концентрации кислорода в воздухе (рис. 9.3). При нормальных условиях в воздухе содержится 21 % кислорода. Скорость пламени резко снижается при уменьшении содержания кислорода, и при его содержании менее 16% пламя не распространяется и взрыва не происходит.

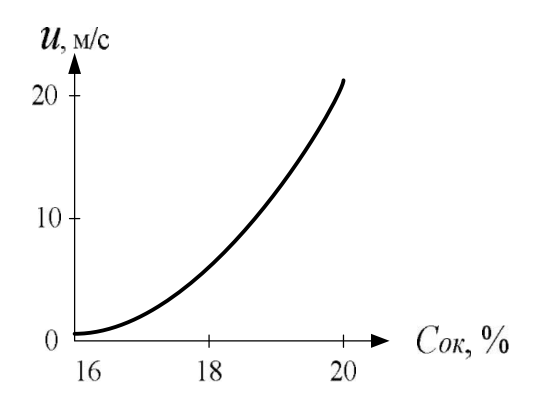


Рис. 9.3. Зависимость скорости распространения пламени от содержания окислителя (кислорода)

9.4. Пределы взрыва

Воспламенение и распространение горения возможно только при определенной концентрации пыли в воздухе, которая характеризуется нижним пределом взрыва. Нижний предел взрыва – это минимальная концентрация пыли, при которой она может воспламеняться и гореть. Эта величина характеризует степень опасности пыли в отношении взрыва. В табл. 9.2 приведены значения нижнего предела взрыва (г/м^3) для некоторых пылей.

Таблица 9.2

Нижний предел взрыва для некоторых пылей

Тип пыли	Алюминий	Пыль пшеничного элеватора	Мука	Сахар	Каменноугольная пыль
Нижний предел взрыва, г/м^3	7.0	10.3	18÷40	22.0	120÷380

Следует отметить, что концентрации пыли, соответствующие нижнему пределу взрыва, являются достаточно большими. При таких концентрациях пыли дальность видения предметов не превышает (3÷4) м. Обычно такие концентрации возможны только в аппаратах, установках или в непосредственной близости от них. В производственных помещениях концентрация пыли обычно значительно меньше нижнего предела взрыва.

9.5. Давление при взрыве

Взрыв пыли в замкнутом объеме вызывает повышение избыточного давления (по отношению к атмосферному), которое зависит от физико-химических свойств пыли, а также от источника воспламенения. Рост избыточного давления р происходит по следующим причинам.

- При взрыве происходит образование газообразных продуктов сгорания, объем которых превышает объем первоначальной смеси.
- При взрыве происходит нагрев газообразных продуктов сгорания до высокой температуры. В соответствии с уравнением состояния

$$p=\rho RT \tag{9.1}$$

где ρ, R, T – плотность, газовая постоянная и абсолютная температура продуктов взрыва, с ростом температуры возрастает также и давление.

В табл. 9.3 приведены данные по избыточному давлению взрыва для некоторых пылей (при концентрации C_m = 50 г/м^3).

Таблица 9.3

Избыточное давление взрыва для некоторых пылей

Наименование	Сера	Сахарная пудра	Алюминий
р, МПа	0.073	0.080	0.095

С ростом концентрации пыли давление при взрыве резко возрастает. Так, для приведенных в табл. 9.3 пылей, при их концентрации C_m= 160 г/м^3 давление взрыва может достигать р = 0.6 МПа.

9.6. Факторы, влияющие на взрыв пыли

На взрывоопасность пылевоздушных смесей оказывает влияние целый ряд факторов, в частности:

- тип источника воспламенения;
- влажность (показатель содержания воды в физических телах или средах) пыли и воздуха;

– дисперсность (физическая величина, характеризующая размер взвешенных частиц в дисперсных системах. Это величина, показывающая какое число частиц можно уложить вплотную в одном кубическом метре. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность пыли.

– начальная температура смеси.

9.6.1. Источник воспламенения

Источник воспламенения – источник энергии, включая открытое пламя, горячие поверхности, незащищенные раскаленные материалы, воспламеняющие искры или горячие частицы, способные вызвать воспламенение взрывоопасной среды.

Наибольшую роль играют температура источника воспламенения и величина поверхности источника, соприкасающейся с пылью. Наименьший предел взрыва будет у того источника воспламенения, который обладает наиболее высокой температурой и развитой поверхностью (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Нижний предел взрыва некоторых веществ (C_m, г/м^3)

Вещество	Нагретая спираль (12000С)	Электросварка	Автомобильная свеча зажигания
Крахмал	7.0	10.3	13.7
Мука	10.3	10.3	не воспламеняется
Сахар	10.3	17.2	34.4
Алюминий	7.0	7.0	13.7

9.6.2. Влажность пыли и воздуха

Влага, содержащаяся в пыли, затрудняет ее воспламенение и распространение пламени по ней. Объясняется это тем, что в процессе нагрева пыли большое количество тепла тратится на испарение влаги. Зависимость давления взрыва от содержания влаги W в торфяной пыли приведена на рис. 9.4.

Отметим, что на этом эффекте освоено тушение пожаров распылом жидкости – воды.

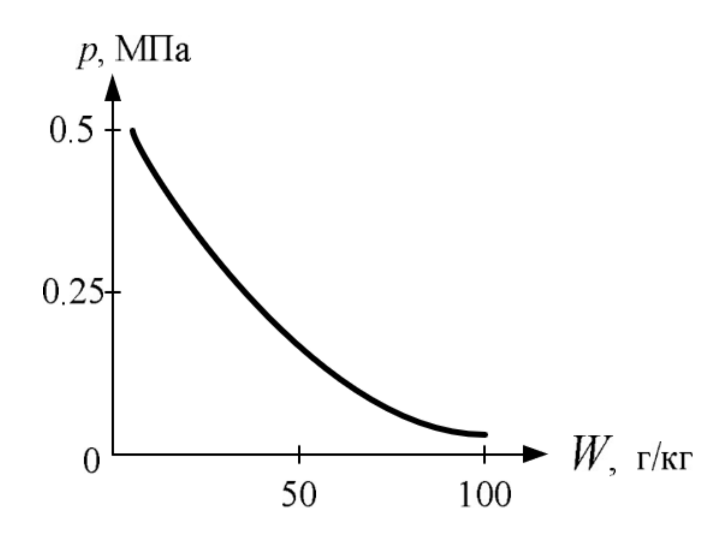


Рис. 9.4. Зависимость давления взрыва от содержания влаги в торфяной пыли (грамм влаги на килограмм пыли)

9.6.3. Дисперсность пыли

Взрывчатые свойства пыли возрастают по мере уменьшения размеров пылевых частиц (при увеличении степени дисперсности пыли). В табл. 9.5 приведены значения давления взрыва для пылей разной дисперсности в зависимости от диаметра частиц D.

Таблица 9.5

Давление взрыва (p,МПа)для пылей разной дисперсности

Вещество	D, мкм			
	20	30	50	60
Древесина	0.13	0.12	0.11	0.07
Уголь	0.11	0.086	0.071	0.027
Мука	0.10	0.096	0.081	0.066

В табл. 9.6 приведены значения давления взрыва для алюминиевой пудры с разным размером частиц.

Таблица 9.6

Давление взрыва (р, МПа) для алюминиевой пудры

D, мкм	C_m, г/м3	p, МПа
0.3	70	1.06
0.6	70	0.86
1.3	70	0.77

9.6.4. Температура пылевоздушной смеси

Результаты исследований по влиянию температуры пылевоздушной смеси на давление взрыва для торфяной пыли представлены в табл. 9.7 для концентрации C_m= 2.16 кг/м^3, что соответствует условиям максимального давления взрыва.

Таблица 9.7

Влияние температуры торфяной пыли на максимальное давление взрыва

	Температура пылевой смеси, °С			
	10	25	200	300
Содержание кислорода, кг/м3	0.29	0.27	0.17	0.14
Максимальное давление взрыва, МПа	0.250	0.225	0.165	0.120

Снижение давление взрыва при повышении температуры можно объяснить уменьшением содержания кислорода в единице объема смеси, поскольку, в соответствии с уравнением состояния (9.1), плотность газа обратно пропорциональна его температуре. При этом по мере снижения содержания кислорода состав пылевоздушной смеси может становиться выше стехиометрического, что приведет к снижению давления взрыва газа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Адамян В.Л. Теория горения и взрыва / В.Л. Адамян. – М.: Издво Лань, 2018. – 116 с.

2. Андреев К.К. Теория взрывчатых веществ / К.К. Андреев, А.Ф. Беляев. – М., 1960.

3. Баратов А.Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003.

4. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. – М.: Физматлит, 2003.

5. Взрывные явления. Оценка и последствия: в 2 кн.; пер. с англ. / У. Бейкер, П. Кокс, П. Уэстрайн и др. – М.: Мир, 1986.

6. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. – М.: Химия, 1981.

7. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.С. Саушев. – М.: ВИПТШ МВД СССР, 1975.

8. Драйздел Д. Введение в динамику пожаров / пер. с англ. К.Г. Бомштейна; под ред. Ю.А. Кошмарова, В.Е. Макарова. – М.: Стройиздат, 1990.

9. Зельдович Я.Б. Теория детонации / Я.Б. Зельдович, А.С. Компанеец. – М., 1955.

10. Иост В. Взрывы и горение в газах. – М.: Госхимиздат, 1952.

11. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978.

12. Кукин П.П. Теория горения и взрыва / П.П. Кукин, В.В. Юшин, С.Г. Емельянов. – Москва: Юрайт, 2017. – 436 с.

13. Мальцев В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпаров. – М.: Химия, 1977.

14. Мельник, А. А. Теория горения и взрыва : Учебное пособие / А. А. Мельник, Л. Н. Маскаева, С. А. Техтереков. – Санкт-Петербург : Санкт-

Петербургский Университет ГПС МЧС России, 2014. – 188 с. – ISBN 978-5-600-00418-4. – EDN YUBPOV.

15. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. – Новосибирск: Изд-во Ин-та гидродинамики СО РАН, 2003.

16. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. издание / А.Н. Баратов и др. – М.: Химия, 1990.

17. Тотая А.В. Теория горения и взрыва: учебник и практикум / под ред. А.В. Тотая, О.Г. Казакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Юрайт, 2013. – 296 с.

18. Ударные и детонационные волны. Методы исследования / И.Ф. Кобылкин, В.В. Селиванов, В.С. Соловьев, Н.Н. Сысоев – М.: Физматлит, 2004.

19. Физика взрыва: в 2 т / под ред. Л.П. Орленко. – М.: Физматлит, 2004.

20. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М.: МГУ, 1957.

21. Эквист Б.В. Теория горения и взрыва / Б.В. Эквист. – М.: Издательский дом МИСИС, 2018. – 180 с.

22. Фристром Р.М. Структура пламени / Р.М. Фристром, А.А. Вестенберг. – М.: Металлургия, 1969.